Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

157. BAND, 3. HEFT

MIT 4 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 24. JULI 1957)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1957

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28–30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 157 — Heft 3

Inhaltsverzeichnis

Originalabhandlungen

Seite

Agterdenbos, J., Über die genaue Berücksichtigung des Blindwertes bei colorimetrischen Bestimmungen 161

Erdey, L., und **G. Sipos,** Ascorbinometrische Bestimmung von Kupfer(II)-ionen. Mit 2 Textabbildungen 166

Rao, K. Bhaskara, R. V. V. S. Murthi und **G. Gopala Rao,** Vanadametry. Determination of Thiocyanate. Use of Iodine Monochloride Catalyst . . 178

Rao, K. Bhaskara, G. Jagga Rao und **G. Gopala Rao,** Vanadametry Determination of Thallium(I) 181

Erdey, L., und **K. Vigh,** Ferrometrische Bestimmung von Silberionen. Mit 1 Textabbildung 184

Joshi, M. K., Determination of Thiocyanate by Potassium Bromate 192

Doerffel, K., Fehlerrechnung in der analytischen Chemie. I. Die Meßfehler . 195

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Laboratorium für Analytische Chemie der Universität Amsterdam/Holland

Über die genaue Berücksichtigung des Blindwertes bei colorimetrischen Bestimmungen

Von
J. Agterdenbos

(Eingegangen am 23. Februar 1957)

Einleitung

In der colorimetrischen Analyse kann man den Blindwert einer Lösung auf verschiedene Weise berücksichtigen, und zwar:

1. Die Probelösung wird gegen die Blindlösung gemessen.
2. Probelösung und Blindlösung werden beide gegen das Lösungsmittel gemessen und die gefundenen Extinktionswerte voneinander abgezogen.
3. Der Mittelwert der Extinktion von n Blindlösungen wird von der Extinktion der Probelösung abgezogen.
4. Die Extinktion der Blindlösung wird aus einer Eichkurve mittels der Methode der kleinsten Quadrate berechnet und von der Extinktion der Probelösung abgezogen.
5. Man stellt eine m-fach konzentriertere Blindlösung her. Die Extinktion dieser Lösung wird durch m geteilt und von der Extinktion der Probelösung abgezogen (Sandell[2]).

Nicht alle diese Methoden dürfen in allen Fällen angewandt werden. Die Arbeitsweisen 1 und 2 sind immer zulässig, 3 und 4 nur, wenn die Blindextinktion nicht zu sehr von den Reaktionsbedingungen abhängt, und 5 nur, wenn sie proportional der Menge der zugegebenen Reagentien ist. Die gegebenenfalls möglichen Methoden können aber bezüglich der geforderten Arbeit und der erreichbaren Genauigkeit verschieden sein. Der letzte Punkt wird im folgenden näher betrachtet.

Definitionen (Siehe auch[1]*)

Nennen wir die Extinktion der Probelösung ohne Blindextinktion: E, die Blindextinktion: E_b, die Standardabweichung in der Transmissionsmessung: s_t, die Standardabweichung proportional der Konzentration der untersuchten Substanz: s_p, die Standardabweichung in E_b: s_b und $\frac{0{,}434}{E \cdot 10^{-E}} : r_E$, so werden nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz die absoluten Werte der Standardabweichungen in den Extinktions-

* Auf der Seite 403 der früheren Arbeit ist in der Formel für s_k^2 der Ausdruck $\left(\frac{F s_u}{E}\right)^2$ durch $\left(\frac{100\, s_u}{E}\right)^2$ zu ersetzen. Die Tabellen und Figuren bleiben unverändert.

werten, die in den 5 oben genannten Fällen resultieren, gegeben durch s_1 bis s_5, wenn:

$$s_1^2 = \left(\frac{E \cdot r_E}{100}\right)^2 \cdot s_t^2 + \left(\frac{E}{100}\right)^2 \cdot s_p^2 + (s_b\sqrt{2})^2. \quad \text{(I)}$$

$$s_2^2 = \left\{\frac{(E+E_b)\cdot r_{E+E_b}}{100}\right\}^2 \cdot s_t^2 + \left(\frac{E}{100}\right)^2 \cdot s_p^2 + s_b^2 + \left(\frac{E_b \cdot r_{E_b}}{100}\right)^2 \cdot s_t^2 + s_b^2 \quad \text{(II)}$$

$$s_3^2 = \left\{\frac{(E+E_b)\cdot r_{E+E_b}}{100}\right\}^2 \cdot s_t^2 + \left(\frac{E}{100}\right)^2 \cdot s_p^2 + s_b^2 + \frac{\left(\frac{E_b \cdot r_{E_b}}{100}\right)^2 \cdot s_t^2 + s_b^2}{n} \quad \text{(III)}$$

s_4 ist nicht einfach auszudrücken. Man kann erwarten, daß der Wert nicht viel von s_3 abweicht.

$$s_5^2 = \left\{\frac{(E+E_b)\cdot r_{E+E_b}}{100}\right\}^2 \cdot s_t^2 + \left(\frac{E}{100}\right)^2 \cdot s_p^2 + s_b^2 + \left(\frac{mE_b \cdot r_{mE_b}}{100\,m}\right)^2 \cdot s_t^2 + \frac{s_b^2}{m} \quad \text{(IV)}$$

Bemerkungen

1. Man bedenke, daß in[1] der prozentuale Wert der Standardabweichung berechnet war und nicht — wie hier — der Absolutwert. Daher sind die Werte für s_k und s_1 um einen Faktor $\frac{E}{100}$ verschieden.

2. Der Unterschied zwischen $(s_b\sqrt{2})^2$ für ${s_1}^2$ und ${s_u}^2$ für ${s_k}^2$ geht aus den verschiedenen Definitionen von s_b und s_u hervor. In[1] war vorausgesetzt, daß immer gegen die Blindlösung gemessen wurde und daher war s_u als die Streuung in der Differenz der Blindextinktion von Blindlösung und Analyselösung umschrieben. Zwischen E_u aus[1] und E_b gibt es keinen Unterschied.

3. In der Gleichung für ${s_5}^2$ ist das Glied $\frac{{s_b}^2}{m}$ nur richtig, wenn der Absolutwert der Standardabweichung in E_b von m unabhängig ist. Ist die Standardabweichung jedoch dem m-Wert proportional, so soll $\frac{{s_b}^2}{m}$ durch ${s_b}^2$ ersetzt werden.

4. Wenn die Standardabweichung in der Extinktion der untersuchten Substanz nicht genau proportional der Konzentration ist, werden die Größen ${s_1}^2$ bis ${s_5}^2$ alle um den gleichen Betrag geändert, die Differenzen ändern sich nicht und die Folgerungen bleiben gültig.

Berechnungen

In Tab. 1 sind für verschiedene E-Werte die Werte $(E \cdot r_E)^2 = 0{,}434^2 \cdot 10^{2E} = 0{,}188 \cdot 10^{2E}$ angegeben. Die Tab. 2 gibt die Werte $A = \{(E + E_b) \cdot r_{E+E_b}\}^2 - (E \cdot r_E)^2 = 0{,}188\,(10^{2(E+E_b)} - 10^{2E})$ in Abhängigkeit von E und E_b. Weiter ist der Kürze wegen gebraucht $L = \left(\frac{100\,s_b}{s_t}\right)^2$. Die Werte von s_b sollten kleiner als 0,01 sein, weil sonst die Genauigkeit zu sehr herabgesetzt wird; und s_t ist größer als 0,02. Daher ist $L < 2500$. Wird jedoch Methode 5 gebraucht, so ist s_b nur von der Genauigkeit der

Hilfsstoffzusätze abhängig; ist diese besser als 1%, so ist $s_b < 10^{-2} \cdot E_b$. Wenn $E_b < 0{,}1$ ist, ist also $s_b < 0{,}001$ und $L < 25$. In IV ist s_5 minimal, wenn $\left(\frac{mE_b \cdot r_{mEb}}{100\,m}\right)^2 \cdot s_t^2 + \frac{s_b^2}{m}$ minimal ist. Wird die Extinktion der optimal konzentrierten Blindlösung E_{opt} genannt, so ist durch Differenzieren zu finden: $10^{2E_{opt}}\left(0{,}868 - \frac{0{,}376}{E_{opt}}\right) = \frac{L}{E_b}$. (V)

Die Tab. 3 gibt E_{opt} in Abhängigkeit von $\frac{L}{E_b}$ an.

Tabelle 1. *Abhängigkeit von $(E \cdot r_E)^2$ von E*

E	$(E \cdot r_E)^2$	E	$(E \cdot r_E)^2$	E	$(E \cdot r_E)^2$
0,01	0,20	0,40	1,20	0,90	11,9
0,02	0,21	0,50	1,91	1,00	18,8
0,05	0,24	0,60	3,00	1,20	47,5
0,10	0,30	0,70	4,75	1,50	189
0,20	0,48	0,80	7,50	2,00	1880
0,30	0,76				

Tabelle 2. *Werte von A in Abhängigkeit von E und E_b*

E_b	E 0,05	0,30	0,60	1,00	1,50	2,00
0,001	0,0014	0,0036	0,013	0,087	0,87	8,7
0,003	0,0032	0,011	0,042	0,27	2,7	27
0,01	0,011	0,036	0,14	0,89	8,9	87
0,03	0,036	0,11	0,45	2,8	28	280
0,10	0,14	0,44	1,8	11	110	1100

Tabelle 3. *Abhängigkeit von E_{opt} von $\frac{L}{E_b}$*

$\frac{L}{E_b}$	0	10^{-1}	1	10	10^2	10^3
E_{opt}	0,434	0,44	0,49	0,73	1,2	1,6

Aus I—IV ist nun abzuleiten:

s_2 ist immer größer als s_1.

$$s_3 < s_1, \text{ wenn } n > \frac{0{,}188 \cdot 10^{2E_b} + L}{L - A}, \tag{VI}$$

$$s_5 > s_1, \text{ wenn } A > L - \frac{L \cdot E_b}{E_{opt}} - \frac{0{,}188 \cdot 10^{2E_{opt}} \cdot E_b^2}{E^2_{opt}}, \tag{VII}$$

$$s_5 > s_3 \text{ wenn } n > \frac{(0{,}188 \cdot 10^{2E_b} + L)E^2_{opt}}{(0{,}188 \cdot E_b \cdot 10^{2E_{opt}} + L \cdot E_{opt})E_b}. \tag{VIII}$$

Ist optimale Konzentrierung bei der Methode 5 nicht möglich, so ist statt VII und VIII zu schreiben:

$$s_5 > s_1, \text{ wenn } A > L - \frac{L}{m} - 0{,}188 \cdot \frac{10^{2mE_b}}{m^2} \tag{IX}$$

$$\text{und } s_5 > s_3, \text{ wenn } n > \frac{0{,}188 \cdot 10^{2E_b} + L}{0{,}188 \cdot \frac{10^{2mE_b}}{m} + L} \cdot m. \tag{X}$$

Aus VI und VII sind die Tab. 4 bzw. 5 abgeleitet.

Tabelle 4. *Geforderte Zahl n, damit* $s_3 < s_1$ *wird*

L	A	n	L	A	n
10^{-2}	$> 0{,}01$	—	10	> 10	—
	$< 0{,}001$	28		8,9	10
10^{-1}	$> 0{,}1$	—		$< 4{,}8$	2
	0,064	10	100	> 100	—
	$< 0{,}012$	4		89	10
1	> 1	—		< 50	2
	0,87	10	1000	> 1000	—
	$< 0{,}37$	2		889	10
				< 500	2

Tabelle 5. *Werte von A, für welche* $s_5 > s_1$ *ist, in Abhängigkeit von L und* E_b *(optimale Konzentrierung vorausgesetzt)*

L	E_b	$s_5 > s_1$ wenn A	L	E_b	$s_5 > s_1$ wenn A
10^{-3}	0,001	$> 0{,}001$	10^{-1}	0,01	$> 0{,}098$
	0,01	$> 0{,}0002$		0,1	$> 0{,}005$
	0,10	> 0	1	0,01	$> 0{,}99$
10^{-2}	0,001	$> 0{,}01$		0,10	$> 0{,}76$
	0,01	$> 0{,}009$	10	0,10	$> 9{,}8$
	0,1	> 0			

Diskussion

Oben wurde schon gezeigt, daß die zweite Methode immer weniger genau ist als die erste. Die dritte Methode kann jedoch genauer als die erste sein. Tab. 4 zeigt, daß für große Werte von L, d. h. wenn die Transmissionsmessung genau und die Blindextinktion schlecht reproduzierbar sind, schon das Heranziehen des Mittelwertes zweier Blindextinktionsmessungen oft genauer ist als die direkte Messung gegen die Blindlösung.

Ist dagegen L klein, so ist es oft sogar durch Messung vieler Blindlösungen nicht möglich, genauer zu arbeiten als durch die direkte Messung.

Die Tab. 5 zeigt, daß es nur bei großen L-Werten viele Kombinationen von E und E_b gibt, für welche die Sandellsche Methode genauer ist als die direkte Messung. Ist jedoch $L < 10^{-2}$, wie es z. B. der Fall ist, wenn $s_t > 0{,}1$ und wenn die Reproduzierbarkeit der Hilfsstoffzusätze $1^0/_{00}$ ist, so ist die direkte Messung meistens genauer. Letzteres gilt wahrscheinlich in der Mehrzahl der Fälle, um so mehr, weil Konzentrierung bis E_{opt} oft unmöglich ist.

Aus VIII und X sieht man, daß n immer so groß gemacht werden kann, daß $s_3 < s_5$ ist. Bei optimaler Konzentrierung genügen jedoch nur

dann zehn oder weniger Messungen der Blindlösung, wenn $E_b > 0{,}07$ ist. Ist E_b klein, so soll n sehr groß genommen werden, um die dritte Methode genauer als die fünfte zu machen. Auch wenn optimale Konzentrierung nicht möglich ist, ist die geforderte Zahl der Messungen meistens sehr groß. Man soll dieses jedoch für jeden einzelnen Fall berechnen.

In den in Bemerkung 3 gemeinten Fällen ist immer $E_{opt} = 0{,}434$; es können für große L-Werte auch wenig Messungen genügen, um $s_3 < s_5$ zu machen.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Größe des Unterschiedes zwischen den Streuungen der verschiedenen Meßmethoden im Obenstehenden nicht betrachtet ist. Der Unterschied ist vermutlich in den meisten Fällen nur gering, es gibt jedoch sicher auch Fälle, in welchen dem Unterschied Rechnung getragen werden sollte.

Wie in[1] sind die Zahlenwerte streng genommen nur gültig, wenn nach der Substitutionsmethode gemessen wird und die Lichtschwächungseinrichtung nicht zuviel Einfluß auf die Genauigkeit hat. Die allgemeinen Folgerungen bleiben jedoch gültig.

Wohl sei auch hier betont, daß die Folgerungen nicht alle richtig sind, wenn für die Messung Geräte gebraucht werden mit diskontinuierlicher Regelung der Empfindlichkeit. Wenn E_a die Extinktion ist, bei welcher die Empfindlichkeit geändert wird, ist es namentlich im Falle $E < E_a < E + E_b$ möglich, daß die Genauigkeit der Methoden 2—5, relativ zu Methode 1, günstiger wird.

Zusammenfassung

Die Genauigkeit einiger Methoden, welche man in der colorimetrischen Analyse gebraucht, um die Blindextinktion der Lösungen zu berücksichtigen, wird verglichen. Es wird gezeigt, daß von diesem Gesichtspunkt aus die Methode, bei welcher die Probelösung direkt gegen die Blindlösung gemessen wird, immer den Vorzug hat gegenüber der Methode, bei welcher der einmalig gemessene Wert der Blindextinktion abgezogen wird. Wird jedoch der Mittelwert von zwei oder mehr Messungen abgezogen, so kann man in gewissen Fällen — aber nicht immer — genauer messen. Eine von Sandell empfohlene Methode ist nur selten genauer als die direkte Messung, meist gibt sie jedoch genauere Resultate als das Subtrahieren des Mittelwertes einer beschränkten Zahl Extinktionswerte von Blindlösungen.

Literatur

[1] Agterdenbos, J.: diese Z. **154**, 401 (1957). — [2] Sandell, E. B.: The Colorimetric Determination of Traces of Metals; 2. Edit., S. 17. New York, London: Interscience Publishers 1950.

J. Agterdenbos, Laboratorium voor Analytische Scheikunde, Nieuwe Achtergracht 125, Amsterdam, Holland

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest

Ascorbinometrische Bestimmung von Kupfer(II)-ionen

Von

LADISLAUS ERDEY und GÉZA SIPOSS

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 7. März 1957)

Die Ascorbinsäuremaßlösung ist nach Versuchen von ERDEY, BODOR u. PÁPAY[5] zur jodometrischen Bestimmung der Kupfer(II)-ionen in Anwesenheit von Variaminblau B als Redoxindicator geeignet. Auf Grund der im Laufe der direkten ascorbinometrischen Bestimmung der Silber- und Quecksilber(II)-ionen[6, 7] gewonnenen Erfahrungen war zu erwarten, daß sich auch ein Verfahren zur direkten ascorbinometrischen Bestimmung der Kupfer(II)-ionen ausarbeiten lassen werde.

Das Standardredoxpotential des Systems Kupfer(II)-Kupfer(I) liegt laut Literaturangaben zwischen +0,15 und +0,17 Volt[12, 13, 14, 16]. Die Verschiedenheit der Literaturangaben bezüglich des Standardpotentials des Redoxsystems Dehydroascorbinsäure-Ascorbinsäure weist darauf hin, daß dieses Redoxsystem nicht vollständig reversibel ist. Die zuverlässigsten Angaben stammen von E. G. BALL[1]. Auf Grund dieser Angaben ist die p_H-Abhängigkeit des Standardredoxpotentials des Systems Dehydroascorbinsäure-Ascorbinsäure in Abb. 1 (S. 170) dargestellt.

Das vom p_H-Wert beinahe vollständig unabhängige Redoxstandardpotential des Systems Kupfer(II)-Kupfer(I) schließt aus, daß die Kupfer(II)-ionen in saurem Gebiet durch Ascorbinsäure direkt und quantitativ zu Kupfer(I)-ionen reduziert werden. Das Standardelektrodenpotential des Systems Kupfer(II)-Kupfermetall hat einen Wert von + 0,337 Volt, welcher in saurem Medium zur Reduktion der Kupfer(II)-ionen zum metallischen Kupfer durch Ascorbinsäure nicht genügend positiv ist. Es schien also zweckmäßig, solche komplex- bzw. niederschlagbildenden Reagentien zu suchen, die imstande sind, das Redoxpotential des Systems Kupfer(II)-Kupfer(I) wesentlich in der Richtung zu positiven Werten zu verschieben. Folgende Ionen erwiesen sich dazu als geeignet: 1. Rhodanidionen in stark saurem Medium kombiniert mit dem Vermittelungssystem Eisen(II)-Eisen(III), 2. Bromidionen in gepuffertem essigsaurem Medium, 3. Chloridionen in Form von Natriumchlorid, oder vorteilhafter in Form von Ammoniumchlorid, ebenfalls in gepufferter essigsaurer Lösung. Das letzte Verfahren ist das beste.

Die angewandten Lösungen und Reagentien

0,1 n Ascorbinsäuremaßlösung. 8,9 g krist. Ascorbinsäure p.a. werden in aus Glasapparatur destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst. Der Faktor der Maßlösung ist täglich jodometrisch zu bestimmen[3, 4].

0,01 n Ascorbinsäuremaßlösung wird aus der 0,1 n Lösung durch Verdünnung unmittelbar vor dem Gebrauch bereitet.

0,1 m $CuSO_4$-Lösung stellt man aus krist. Kupfersulfat her, läßt einige Tage stehen und filtriert sodann durch Filtrierpapier. Der Titer wird sowohl elektrogravimetrisch als auch nach H. W. Foote u. J. E. Vance[10] jodometrisch eingestellt.

0,01 m $CuSO_4$-Lösung wird aus der 0,1 n Lösung durch Verdünnen hergestellt. Die verwendete Lösung enthält 5 ml 1 m Schwefelsäure/Liter.

0,1 m $CuCl_2$-Lösung wird ähnlich wie die 0,1 m $CuSO_4$-Lösung aus krist. Kupfer(II)-chlorid p.a. bereitet.

Zur Bereitung der 0,1%igen *2,6-Dichlorphenolindophenol-Indicatorlösung* wurden etwa 0,10—0,12 g festes 2,6-Dichlorphenolindophenol im Porzellanmörser mit wenig aus Glasapparatur destilliertem Wasser verrieben und sodann auf 100 ml aufgefüllt. Die tiefblaue Lösung wurde durch einen kleinen Büschel aus Baumwolle filtriert. Die Filtration erzielte die Entfernung der unlöslichen und violettfarbigen Verunreinigungen, die in den uns zur Verfügung stehenden Präparaten vorhanden waren, da die Verunreinigungen die Wahrnehmung des Endpunktes erschwerten. Die Indicatorlösung wurde täglich frisch bereitet. Die aus verläßlichen Präparaten bereiteten Lösungen könnten jedoch mehrere Wochen hindurch gebraucht werden.

Krist. Natriumacetat, Kaliumbromid, Natriumchlorid, Ammoniumchlorid. Es dürfen nur solche Chemikalien analytischer Reinheit gebraucht werden, deren saure Lösungen weder Jod verbrauchen noch aus Kaliumjodid Jod in Freiheit setzen.

Mohrsches Salz. $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ p.a.

Das luftfreie Kohlendioxydgas wurde in einer Kipp-Apparatur aus Stückmarmor und 1 + 1 (V/V) Salzsäure p.a. hergestellt. Das Gas wurde mit dest. Wasser gewaschen. Vor jeder Versuchsserie wurde der Hahn der Apparatur vollständig geöffnet und beim Beginn der heftigen Gasentwicklung wieder plötzlich geschlossen. Danach wurde in die obere Kugel der Apparatur Stückmarmor gestreut. Die Apparatur wurde nach Verbindung mit der Waschflasche in Gang gesetzt; um die Luft zu entfernen, ließ man das Gas einige Minuten durch die Versuchsapparatur laufen.

Titration in Anwesenheit von Kaliumrhodanid und Eisen(II)-ammoniumsulfat

Es wurde versucht, die Bestimmung der Kupfer(II)-ionen auf die ascorbinometrische Titration der Eisen(III)-ionen zurückzuführen[4]. Unter den optimalen Versuchsverhältnissen spielen sich folgende Reaktionen ab:

$$Cu^{2+} + Fe^{2+} + 4\,SCN^- \rightleftarrows Fe(SCN)_3 + CuSCN\downarrow \qquad (1)$$

$$2\,Fe(SCN)_3 + C_6H_8O_6 = 2\,Fe^{2+} + C_6H_6O_6 + 2\,H^+ + 6\,SCN^- \qquad (2)$$

Die Reaktion (1) läßt sich in folgende Teilreaktionen zerlegen:

$$Cu^{2+} + Fe^{2+} \rightleftarrows Cu^+ + Fe^{3+};\ K_1 = 3{,}4 \cdot 10^{-11} \qquad (1a)$$

$$Cu^+ + SCN^- \rightleftarrows CuSCN\downarrow;\ K_2 = 2{,}5 \cdot 10^{13} \qquad (1b)$$

$$Fe^{3+} + 3\,SCN^- \rightleftarrows Fe(SCN)_3;\ K_3 = 3{,}84 \cdot 10^4 \qquad (1c)$$

Die Gleichgewichtskonstanten wurden aus den von W. M. Latimer[14] angegebenen Standardpotentialwerten errechnet. Die Gleichgewichtskonstante (K) der Reaktion (1) ergibt sich demgemäß zu $3{,}2 \cdot 10^7$. Wenn bereits 99% des entstandenen Eisen(III)-komplexes mit Ascorbinsäure titriert sind, können wir in der Lösung mit folgenden Konzentrationswerten rechnen: $[Fe(SCN)_3] = 2 \cdot 10^{-4}$ Mol · Liter^{-1}; $[Fe^{2+}] = 2{,}53 \cdot 10^{-2}$ g-Ion · Liter^{-1}; $[SCN^-] = 3{,}34 \cdot 10^{-2}$ g-Ion · Liter^{-1}. Aus obigen Werten läßt sich die Konzentration der Kupferionen errechnen:

$$[Cu^{2+}] = \frac{[Fe(SCN)_3]}{[Fe^{2+}] \cdot [SCN^-]^4 \cdot 3{,}2 \cdot 10^7} = 6{,}4 \cdot 10^{-4} \text{ g-Ion} \cdot \text{Liter}^{-1} .$$

In der Ausgangslösung beträgt die Konzentration der Cu^{2+}-Ionen ungefähr $2 \cdot 10^{-2}$ g-Ion · Liter^{-1}. Die Konzentration der Cu^{2+}-Ionen sinkt demgemäß auf ein Dreißigstel. Im Laufe der weiteren Titration ändern sich die Konzentrationen der Eisen(II)- und Rhodanid-Ionen nicht mehr wesentlich. Die Menge der nicht reduzierten Kupfer(II)-ionen in diesem Stadium hängt daher praktisch nur noch von der Menge der nicht titrierten Eisen(III)-rhodanidmenge ab. Da die Menge der Kupfer(II)-ionen mit der der Eisen(III)-rhodanidionen zugleich abnimmt, liegt theoretisch eine Titrationsmöglichkeit vor. Wie die Versuche zeigen, ist die Titration auch praktisch durchführbar. Auch die Erwartung, daß in der Nähe des Endpunktes die Reduktion des in kleiner Konzentration vorhandenen Komplexes nicht augenblicklich erfolgt, wird durch die Versuche bestätigt.

Arbeitsvorschrift. Die 60—150 mg Kupfer enthaltende neutrale oder schwach saure Lösung des Kupfer(II)-salzes wird mit 25 ml 2 n Salzsäure und soviel Wasser versetzt, daß das Endvolumen ungefähr 100 ml beträgt. Die Lösung wird sodann auf etwa 60° C erwärmt, mit 1 g eisen(III)-freiem Mohrschem Salz und 10 ml 0,55 m Kaliumrhodanidlösung versetzt und mit 0,1 n Ascorbinsäurelösung bis zum Verschwinden der roten Farbe titriert. Es empfiehlt sich, die Titration in der Nähe des Endpunktes langsam durchzuführen. 1 ml 0,1 n Ascorbinsäurelösung entspricht 6,354 mg Cu(II).

Bemerkungen. Die Methode ist in bezug auf die Titrationsgeschwindigkeit empfindlich. Es ist daher zweckmäßig, in nicht zu rascher Folge kleine Maßlösungsmengen zufließen zu lassen und die Titration in etwa 10 min zu beenden. Der Einfluß der Titrationsgeschwindigkeit ist wahrscheinlich auf die in der niederschlaghaltigen Lösung stattfindenden Erscheinungen der Mitfällung zurückzuführen. Die vorgeschriebenen Konzentrationen an Säure und Rhodanid müssen genau eingehalten werden, da sonst infolge der Verschiebung der Lösungsgleichgewichte ein nicht zu vernachlässigender Fehler auftreten kann. Dies gilt auch für die Menge des Mohrschen Salzes, obwohl die Methode gegenüber seinen Konzentrationsschwankungen nicht so empfindlich ist. Die Methode ist nicht luftempfindlich. In Lösungen über 60° C ist eine geringfügige Zersetzung des Rhodanids zu beobachten. Der Endpunkt

der Titration ist mitunter auch unter gut gewählten Versuchsverhältnissen schwer festzustellen. Der Kupfer(I)-rhodanidniederschlag ist nämlich manchmal schwach rosafarbig und setzt sich schwer ab. Trotz all dieser Schwierigkeiten läßt sich die Titration mit etwas Routine mit einem Fehler von ungefähr 0,1—0,2% durchführen. Die Ergebnisse einiger Titrationen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. *Titration von Kupfer(II)-ionen in Anwesenheit von Kaliumrhodanid + Natriumacetat*

Verbrauch an 0,1 n Ascorbinsäurelösung ml	Sollwert ml	Abweichung vom Sollwert ml
19,89	19,89	± 0,0
19,90		+ 0,01
19,90		+ 0,01
19,80		— 0,09
19,91		+ 0,02
19,94		+ 0,05

Titration in Anwesenheit von Kaliumbromid und Natriumacetat

Es ist bekannt, daß sich das Redoxpotential des Systems Kupfer(II)-Kupfer(I) in Anwesenheit gewisser Halogenidionen wesentlich verändert. K. Erler[8] findet, ohne genaue Redoxpotentialwerte zu erwähnen, das System $[CuBr_4]^{2-}$ — $[CuBr_4]^{3-}$ mehr oxydierend als das System Cu^{2+} — Cu^{+}. P. S. Farrington, D. J. Meier u. E. H. Swift[9] geben auf Grund von polarographischen und amperometrischen Untersuchungen das Standard-Redoxpotential des Vorganges $Cu^{2+} + 2\,Br^- + e \rightleftharpoons CuBr_2^-$ zu + 0,58 Volt an. Lingane u. Auerbach[15] haben bei chromometrischen Titrationen in 5 m Bromwasserstofflösung das Standardredoxpotential des Systems Cu^{2+} — Cu^{+}, auf die gesätt. Kalomelelektrode bezogen, zu 0,39 Volt gefunden. (Siehe Abb. 1, S. 170.)

Nach Vorversuchen suchten wir die stöchiometrischen Verhältnisse der in Anwesenheit von Bromidionen vor sich gehenden Reaktion zu klären.

10,00 ml 0,1 m $CuSO_4$-Lösung wurden in einem niedrigen Becherglas mit 1 ml 2 m Salzsäure, 30 ml Kaliumbromidlösung (250 g KBr/Liter), 5 ml Natriumacetatlösung (250 g $CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$/Liter) und 45 ml Wasser versetzt und unter mechanischer Rührung mit 0,1 n Ascorbinsäurelösung titriert. Die im Laufe der Titration sich zeigende Redoxpotentialänderung wurde zwischen einer glatten Platin- und einer gesätt. Kalomelelektrode gemessen. Im Endpunkt konnte ein scharfer Potentialsprung beobachtet werden, und nach einem 10%igen Überverbrauch an Ascorbinsäure verblaßte die intensiv blaue Farbe der Lösung. Bei gegebenen Versuchsbedingungen und Einhalten möglichst

gleicher Titrationsgeschwindigkeit ist dieser Überverbrauch reproduzierbar. Da das titrierte System verhältnismäßig luftempfindlich ist, wurde die Titration unter Durchleiten von Kohlendioxydgas wiederholt. Der Überverbrauch an Ascorbinsäure konnte jedoch auch auf diese Weise nicht unter 3—4% herabgesetzt werden. Es wurde versucht, das mechanische Rühren durch magnetisches Rühren zu ersetzen, und der CO_2-Strom durch die Lösung wurde schon 15 min vor Beginn der Titration in Gang

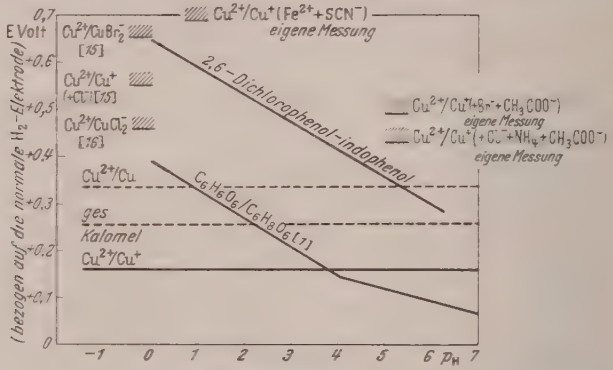

Abb. 1. Redoxpotentiale

gesetzt. Unter diesen Verhältnissen ging die Reaktion nach folgender Gleichung vollständig stöchiometrisch vor sich:

$$2\,[CuBr_x]^{-(x-2)} + C_6H_8O_6 + 2\,CH_3COO^- = 2\,[CuBr_y]^{-(y-1)} + C_6H_6O_6 + 2\,CH_3COOH + 2\,(x-y)\,Br^- .$$

Die titrierte Lösung ist luftempfindlich; dies konnte nach den Ergebnissen der Autoxydationsuntersuchungen der Ascorbinsäure bereits erwartet werden.

Das Redoxpotential der bis zur Hälfte titrierten Lösung fanden wir (bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode) zu + 0,48 bis + 0,50 Volt, während das Redoxpotential des Endpunktes + 0,29 bis + 0,32 Volt betrug. Im Endpunkt ließ sich ein Potentialsprung von ungefähr 120 mV beobachten.

Das Redoxpotential der bis zur Hälfte titrierten Lösung, welches dem scheinbaren Standardredoxpotential entspricht, ist in unserem Falle negativer als in der Literatur angegeben[9, 15]. Dieser Unterschied erklärt sich aus der zwischen den Kupfer(II)- und Acetat-Ionen zustandegekommenen Komplexbildung. Man erkennt diese Komplexbildung z. B. daran, daß die smaragdgrüne Farbe des Kupfer(II)-bromidkomplexes auf Zugabe von Natriumacetat nach Blau umschlägt. Der p_H-Wert der Lösung sinkt im Laufe der Titration von 5,6 auf 5,1.

Zur Endpunktsindication bei Ascorbinsäuretitrationen eignet sich das 2,6-Dichlorphenolindophenol[11, 2]. Abb. 1 stellt die p_H-Abhängigkeit des Umschlagspotentials dieses Redoxindicators dar. In bromidhaltigen Lösungen zwischen p_H 5—6 ist also das Standardredoxpotential des Systems Kupfer(II)-Kupfer(I) viel positiver als jenes des Indicatorumschlages. Das Redoxpotential des Systems Dehydroascorbinsäure-Ascorbinsäure ist dagegen wesentlich negativer. Die Farbe der Lösung ist vor der Titration in Anwesenheit von 2,6-Dichlorphenolindophenol tiefblau, bei Zugabe von Ascorbinsäure erhält die Lösung einen violetten Stich, und gegen Ende der Titration verblaßt die Farbe. Im Endpunkt entfärbt sich die Lösung auf Zugabe eines Tropfens 0,1 n Ascorbinsäurelösung vollständig. Zu einer Titration werden gewöhnlich 2 ml der ungefähr 0,1%igen wäßrigen Indicatorlösung gebraucht. Es empfiehlt sich, die Indicatorlösung frisch zu bereiten und zu filtrieren. In ungeeigneten Präparaten befinden sich nämlich unlösliche Verunreinigungen, die die Beobachtung des Endpunktes erschweren. In zu sauren Lösungen, die nicht auf die geeigneten p_H-Werte eingestellt sind, zeigt sich eine unerwünschte rote Farbe. Bei den Titrationen mit dem Dichlorphenolindophenolindicator ist der störende Einfluß des Luftsauerstoffes deutlich daran zu erkennen, daß sich die im offenen Gefäß befindliche, auf farblos titrierte Lösung in einigen Sekunden wieder blau färbt. Die titrierten, in einem offenen Gefäß aufbewahrten Lösungen bekommen von ihren Oberflächen her einen violettblauen Stich.

Arbeitsvorschrift. Die 30—130 mg Cu enthaltende, in einem weithalsigen 300 ml-Erlenmeyer-Kolben befindliche Kupfer(II)-salzlösung wird mit 1—2 Tropfen 2 n Salzsäure schwach angesäuert, mit 15 g festem Kaliumbromid, 2,5—5 g festem Natriumacetat und 2—4 ml 0,1%iger 2,6-Dichlorphenolindophenollösung versetzt und mit Wasser auf etwa 70—90 ml verdünnt. Die festen Reagentien werden unter Umrühren

Tabelle 2. *Titration von verschiedenen Mengen Kupfer(II) in Anwesenheit von Kaliumbromid + Natriumacetat*

0,1 m $CuSO_4$-Lösung	Verbrauch an 0,1 n Ascorbinsäurelösung	Mittelwert	Abweichung	
ml	ml	ml	ml	%
19,95	19,82	19,87	— 0,08	— 0,4
	19,91			
	19,88			
9,94	10,10	9,99	+ 0,05	+ 0,5
	9,96			
	9,92			
	9,99			
4,94	4,93	4,93	— 0,01	— 0,2
	4,93			
	4,95			
	4,91			

beinahe vollständig aufgelöst. Der Kolben wird sodann mit einem zweimal durchbohrten Gummistöpsel verschlossen. In die eine Bohrung ist ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes Glasrohr eingesetzt, durch das 15 min lang luftfreies Kohlendioxyd geleitet wird. Während dieses Prozesses wird die andere größere Bohrung mit Baumwolle lose verstopft. Nach Austreibung der Luft wird der Baumwollestöpsel entfernt und durch die Bohrung die Bürettenspitze eingeführt. Sodann titriert man bei Aufrechterhaltung des CO_2-Stromes mit 0,1 n Ascorbinsäurelösung auf Farblos. Die Lösung kann während der Titration entweder mit magnetischem Mischer oder durch einfaches Schwingen umgerührt werden. 1 ml 0,1 n Ascorbinsäure ist 6,354 mg Cu^{II} äquivalent.

Die ungelösten Teile der festen Reagentien lösen sich während der Titration glatt auf. Wenn man weniger als 10 g KBr auf 110 ml Titrierendvolumen angewendet hat, entsteht vor oder während der Titration ein weißer Niederschlag, und der Verbrauch an Maßlösung wird zu niedrig. Mit weniger als 2 g Natriumacetat ist der Farbumschlag im Endpunkt unscharf. Die Genauigkeit der Titration läßt sich aus den Angaben der Tab. 2 (S. 171) beurteilen.

Titrationsverfahren in Anwesenheit von Natriumchlorid und Natriumacetat

Bei den Versuchen, das verhältnismäßig teure Kaliumbromid durch Natriumchlorid zu ersetzen, ist folgendes festgestellt worden: 1. In Anwesenheit von Chloridionen wird der Indicator unter Bildung eines rotfarbigen Produktes zerstört, und der Endpunkt ist nicht genau wahrzunehmen. Dieser Fehler kann nur beseitigt werden, wenn man den Indicator erst gegen Ende der Titration nach dem Verblassen der Eigenfarbe der Lösung zusetzt. 2. Die zu titrierende Lösung muß bis zum Ende der Titration in bezug auf Natriumchlorid beinahe gesättigt sein, da sonst zu niedrige Ergebnisse erhalten werden. 3. Mitunter fällt aus der Lösung vor oder während der Titration ein schwachgrüner kupferhaltiger Niederschlag aus. In solchen Fällen ist der Endpunkt nur schwierig wahrzunehmen und auch der Maßlösungsverbrauch ist geringer als erforderlich. Die Niederschlagsbildung unterbleibt nur dann, wenn zu einer Titration bei 100 ml Endvolumen weniger als 35 mg Kupfer(II)-ionen angewendet werden. Das Verfahren mit Natriumchlorid-Natriumacetat läßt sich also nur zur Bestimmung dieser geringen Kupfermengen mit gutem Erfolg heranziehen.

Arbeitsvorschrift. Die höchstens 35 mg Cu^{2+} enthaltende, in einem weithalsigen Erlenmeyer-Kolben befindliche Kupfersalzlösung wird mit festem Natriumchlorid bis zur fast vollständigen Sättigung versetzt (30 g 100 ml) und mit 0,5 ml 2 n Salzsäure angesäuert. Man löst noch 2,5 g krist. Natriumacetat in der Flüssigkeit und ergänzt dann mit gesättigter Kochsalzlösung auf 90 ml. Nach 15 min langem Durchleiten von luftfreiem Kohlendioxyd durch die Lösung titriert man, ohne den CO_2-Strom zu unterbrechen, mit 0,1 n Ascorbinsäurelösung bis zum Verblassen der Farbe der Lösung. Nun fügt man 2 ml 0,1%ige 2,6-Dichlorphenolindophenollösung zu und beendet die Titration. Einige Meßergebnisse sind aus Tab. 3 ersichtlich.

Titration in Anwesenheit von Ammoniumchlorid und Natriumacetat

Bei unseren mit Natriumchlorid durchgeführten Bestimmungen versuchten wir die störende Niederschlagbildung einerseits durch weitere

Tabelle 3. *Titration von Kupfer(II)-ionen in Anwesenheit von Natriumchlorid + Natriumacetat*

0,1 m $CuSO_4$-Lösung ml	Verbrauch an 0,1 n Ascorbinsäurelösung ml	Mittelwert ml
4,94	4,96	4,97
	4,98	
	4,95	
	4,99	

Erhöhung der Chloridionenkonzentration, anderseits durch Zugabe von Ammoniumionen zu verhindern. Es wurde dabei beobachtet, daß die Ammoniumchloridlösung in dem am besten geeigneten p_H-Bereich (zwischen 5 und 7) genügende Menge Ammoniak enthält, um die Bildung der kupfer(II)-chloridhaltigen Niederschläge zu verhindern. Ammoniumchlorid leistet also in diesem Falle als Komplexbildner gute Dienste.

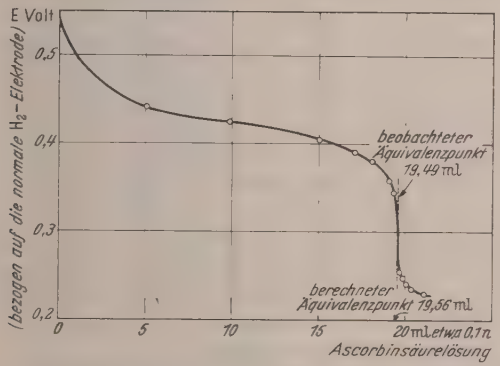

Abb. 2. Titration von Kupfer(II)-ionen mit Ascorbinsäurelösung

Die in Kohlendioxydatmosphäre vorgenommene, mit 0,1 n Ascorbinsäurelösung durchgeführte potentiometrische Titration liefert beständige Potentiale und genaue Meßergebnisse (Abb. 2). Wie aus der Titrationskurve ersichtlich ist, beträgt das scheinbare Standardredoxpotential des Systems Kupfer(II)-Kupfer(I) unter den gegebenen Verhältnissen − 0,43 Volt. Der p_H-Wert der Lösung ist im Laufe der Titration in Anwesenheit von 2,5 g Natriumacetat praktisch beständig (p_H 5,1 bis 5,2). Den Ergebnissen der potentiometrischen Titration gemäß spielt sich die Reaktion nach folgender Bruttogleichung ab:

$$2\,Cu^{2+} + C_6H_8O_6 + 4\,Cl^- + 2\,CH_3COO^- = 2\,[CuCl_2]^- + C_6H_6O_6 + 2\,CH_3COOH$$

Die Genauigkeit der Titration wird nicht beeinflußt, wenn man die Menge des Ammoniumchloridzusatzes zwischen 20—50 g je 100 ml

Titrierendvolumen ändert. Auch die Menge der zu titrierenden Kupfer(II)-ionen kann bei diesem Titrationsverfahren in viel weiteren Grenzen als bei den schon erwähnten Verfahren ausgewählt werden. Die Genauigkeit und geringe Streuung der in Anwesenheit von 2,6-Dichlorphenolindophenol als Indicator durchgeführten Titrationen ermöglicht auch die Bestimmung im Mikromaße.

Indicatorfehler. Unter den Bedingungen der Arbeitsvorschriften verbrauchen 2 ml 0,1%ige 2,6-Dichlorphenolindophenollösung 0,36 ml 0,01 n Ascorbinsäurelösung. Bei Titrationen in 0,1 n Lösungen entspricht dieser Verbrauch 0,04 ml 0,1 n Ascorbinsäurelösung, also einer Menge, die in die Größenordnung des Tropfenfehlers gehört und daher vernachlässigt werden kann. Bei in 0,01 n Lösungen durchgeführten Titrationen kann die Genauigkeit des Verfahrens durch Berücksichtigung des Indicatorfehlers erhöht werden.

Titrationen in 0,1 n Lösungen. Man neutralisiert die 30—320 mg Cu enthaltende Kupfersalzlösung in einem 300 ml-Erlenmeyer-Kolben mit Ammoniak bzw. Salzsäure, säuert mit einem Tropfen Salzsäure schwach an, verdünnt mit Wasser auf etwa 70 ml und löst in der Flüssigkeit 30 g festes Ammoniumchlorid und 2,5—5 g festes Natriumacetat. Nach Verschließen des Kolbens mit einem doppelt durchbohrten Gummistöpsel leitet man wie S. 170, 172 angegeben 15 min lang Kohlendioxydgas durch die Lösung und titriert, ohne den Kohlendioxydstrom zu unterbrechen mit 0,1 n Ascorbinsäurelösung, bis die Eigenfarbe des Kupfer(II)-komplexes verblaßt. Sodann fügt man der Lösung durch die weitere Bohrung des Stopfens 2 ml 0,1%ige 2,6-Dichlorphenolindophenollösung zu und führt die Titration bis zur Entfärbung des Indicators fort. Bei genauen Titrationen werden von dem Maßlösungsverbrauch 0,04 ml als Indicatorkorrektur subtrahiert. 1 ml 0,1 n Ascorbinsäuremaßlösung ist 6,354 mg Cu, 7,954 mg CuO, 15,961 mg $CuSO_4$, 24,969 mg $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, 13,445 mg $CuCl_2$ bzw. 17,048 mg $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$ äquivalent.

Statt den Kohlendioxydstrom durchzuleiten, kann man auch feste CO_2-Stückchen auf die Oberfläche der Lösung werfen. Wenn die Lösung auf Zugabe des Indicators rote Färbung annimmt, so deutet das darauf hin, daß die Lösung zufolge einer nicht entsprechenden Vorbereitung zu stark sauer ist. Wie man aus Tab. 4 entnehmen kann, liefert die Methode sehr genaue Ergebnisse.

Einfluß fremder Ionen. Als Ergebnis der diesbezüglichen Versuche ist festzustellen, daß die Titration von 10 ml 0,1 m Kupfer(II)-chloridlösung durch folgende Ionen selbst in einem Molverhältnis von Cu : Fremdion = 1 : 10 nicht gestört wird: Na^+, K^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Al^{3+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ag^+, Hg^{2+}, Ni^{2+}, Cl^-, Br^-, SO_4^{2-}, VO_3^-, NO_3^-, Tartrat und Carbamid. Die störende Wirkung der Nitritionen läßt sich durch einfaches Aufkochen der ammoniumchloridhaltigen Lösung beseitigen. Cr^{3+}-Ionen stören wegen ihrer intensiven Farbe in größerem Überschuß, doch läßt sich die Titration in einem Molverhältnis von Cu : Cr = 1 : 2 mit gutem Erfolg durchführen. Geringe Fluoridmengen stören die Titration nicht. In einem Molverhältnis Cu : F = 1 : 100 verursachen die Fluoridionen einen Fehler von ungefähr 1%. Eisen(III)-ionen stören in jeder Menge. Diese Störung kann jedoch — falls die Konzentration der Eisen(III)-ionen niedriger ist als die Hälfte der Kupferkonzentration — durch Zusatz von 0,5—3 g NH_4F beseitigt

werden. Die störende Wirkung der Eisen(II)-ionen läßt sich nach der mit Salpetersäure erfolgten Oxydation ähnlich durch Ammoniumfluoridzugabe beseitigen. In einem zehnfachen molaren Überschuß üben

Tabelle 4. *Titration von Kupfer(II)-ionen in Anwesenheit von Ammoniumchlorid + Natriumacetat*

Sollwert 0,1 m $CuSO_4$-Lösung ml	Verbrauch an 0,1 n Ascorbinsäurelösung ml	Mittelwert ml	Mit Indicatorkorr. verbess. Wert ml	Abweichung vom Sollwert ml	Abweichung vom Sollwert %	Standardabweichung ml	Standardabweichung %
4,98	4,98 4,96	4,97		— 0,01	— 0,2	—	—
9,96	10,03 9,98 10,01	10,01		+ 0,05	+ 0,5	—	—
20,03	20,05 20,13 20,09 20,13 20,11 20,08 20,10 20,14 20,09 20,08 20,11 20,06 20,10	20,10	20,06	+ 0,03	+ 0,15	± 0,01	± 0,05
30,01	30,03 30,10 30,05	30,06		+ 0,05	+ 0,16	—	—
50,22	50,56 50,63 50,71	50,63		+ 0,41	+ 0,8	—	—

folgende Ionen eine störende Wirkung aus: Bi^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{3+}, As^{5+}, PO_4^{3-}, $P_2O_7^{4-}$, CrO_4^{2-}, SCN^-, Oxalat und Citrat.

Titration in 0,01 n Lösungen. Bei der Titration im Mikromaßstab empfiehlt es sich, das Volumen auf ein Minimum herabzusetzen. Die

Tabelle 5. *Mikrotitration von Kupfer(II)-Ionen in Anwesenheit von Ammoniumchlorid + Natriumacetat*

Sollwert ml	Verbrauch an 0,1 n Ascorbinsäurelösung* ml	Mittelwert ml	Abweichung vom Sollwert ml	Abweichung vom Sollwert %	Maximale Abweichung ml	Maximale Abweichung %
19,97	20,11 19,95 19,95 20,11	20,03	+ 0,06	+ 0,3	± 0,08	± 0,4

* Unter Berücksichtigung der Indicatorkorrektur.

Indicatorkorrektur (0,40 ml 0,01 n Ascorbinsäurelösung) muß vom Verbrauch substrahiert werden.

Die 3—30 mg Kupfer(II)-ionen enthaltende neutrale, oder mit Salzsäure bzw. Ammoniak neutralisierte Lösung von höchstens 30 ml Volumen wird mit einem Tropfen n Salzsäure angesäuert und mit 12 g Ammoniumchlorid und 1 g Natriumacetat versetzt. Nach Auflösen der Salze wird 15 min lang luftfreies Kohlendioxyd durch die Lösung geleitet. Danach wird die Lösung bis zum Verblassen der eigenen Farbe mit 0,01 n Ascorbinsäurelösung titriert, sodann mit 2 ml 0,1%iger 2,6-Dichlorphenolindophenolindicatorlösung versetzt und die Titration zu Ende geführt. Von dem Verbrauch an Maßlösung wird die 0,40 ml betragende Indicatorkorrektur abgezogen. Tab. 5 (S. 175) zeigt die Ergebnisse einiger Mikrotitrationen.

Die Anwendung des Bestimmungsverfahrens zur technischen Analyse

Von den angeführten ascorbinometrischen Kupfer(II)-bestimmungsverfahren kann die zuletzt besprochene, Ammoniumchlorid und Natriumacetat anwendende Methode wegen ihrer Genauigkeit, Geschwindigkeit und der geringen Preise der Reagentien zur Ausführung technischer Analysen empfohlen werden. Ein weiterer Vorteil dieser Methode liegt darin, daß sie durch die in der Praxis vorkommenden Begleitverbindungen nicht gestört wird bzw. daß man z. B. die störende Wirkung nicht zu großer Eisen(III)-mengen leicht mit Ammoniumfluorid beseitigen kann. Größere Eisenmengen, die bei technischen Analysen verhältnismäßig selten vorkommen, lassen sich ohne Schwierigkeiten durch Fällung mit Zinkoxyd leicht abtrennen. Auch die einfache Beseitigung der Nitritstörung kann als Vorteil der Methode angesehen werden. Die Beseitigung des störenden Luftsauerstoffes bedeutet den bisherigen Kupfertitrationsverfahren gegenüber besonders bei Anwendung von festem Kohlendioxyd keinen wesentlichen Nachteil.

Tabelle 6. *Analyse von Kupfermetall und Bronze*

Cu-Gehalt im Kupfermetall %		Cu-Gehalt in Bronze %	
99,82	99,60	90,45	90,65
99,86	99,68	90,10	90,30
99,48		90,72	90,92
Mittelwert:	99,69	90,89	91,09
		90,03	90,23
		Mittelwert:	90,54

Analyse von technischem Kupfermetall und von Bronze. Ungefähr 0,15—0,20 g Kupfer- oder Bronzespäne werden in 9 ml 1 + 2 (V/V) verdünnter Salpetersäure gelöst. Die Lösung wird sodann aufgekocht, mit konz. Ammoniak eben neutralisiert und nach der S. 172 angegebenen Arbeitsvorschrift titriert. Wenn das Kupfer auch Eisen enthält, so müssen der Lösung vor dem Durchleiten des Kohlendioxydstromes 0,5 g Ammoniumfluorid zugefügt werden. Tab. 6 gibt die Titrationsergebnisse einiger Kupfer- und Bronzeproben an. Elektrolytkupfer kann auch verwendet werden, um den Titer der 0,1 n Ascorbinsäurelösung einzustellen.

Zusammenfassung

Es wurden mehrere Titrationsverfahren zur direkten reduktometrischen Bestimmung der Kupfer(II)-ionen mit Hilfe von Ascorbinsäuremaßlösung ausgearbeitet. Von den in verschiedenen Medien wie Mohrschem Salz + Kaliumrhodanid, Kaliumbromid + Natriumacetat, Natriumchlorid + Natriumacetat und schließlich Ammoniumchlorid + Natriumacetat durchführbaren Titrationen eignet sich die zuletzterwähnte am besten für praktische Analysenzwecke. Das Verfahren steht in bezug auf Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der jodometrischen Bestimmung nicht nach, wird nur durch wenige Ionen gestört, und die zur Anwendung kommenden Reagentien sind alle sehr billig. Die ascorbinometrische Titration läßt sich visuell und unter Anwendung potentiometrischer Endpunktsanzeige im Makro- oder Mikromaße gut durchführen.

Für die Ausführung einiger Versuche sagen wir Frau I. Buzás und Herrn Gy. Liptay verbindlichen Dank.

Literatur

[1] Ball, E. G.: J. biol. Chemistry **118**, 219 (1937). — [2] Clark, W. M., H. D. Gibbs and W. L. Hall: Studies on Oxidation-Reduction XIII., Treas. Dept. U. S. Public Health Service. Washington 1928. — [3] Erdey, L.: Magyar Kémiai Folyóirat **56**, 262 (1950). — [4] Erdey, L., u. E. Bodor: Analyt. Chemistry **24**, 418 (1952). — Magyar Kémiai Folyóirat **56**, 277 (1950); vgl. diese Z. **133**, 266 (1951). — [5] Erdey, L., E. Bodor u. M. Pápay: Acta chim. Acad. Sci. hung. **5**, 235 (1955); vgl. diese Z. **148**, 141 (1955/56). — [6] Erdey, L., u. I. Buzás: Acta chim. Acad. Sci. hung. **4**, 195 (1954); vgl. diese Z. **147**, 70 (1955). — [7] Erdey, L., u. I. Buzás: Acta chim. Acad. Sci. hung. **8**, 263 (1955); vgl. diese Z. **152**, 279 (1956). — [8] Erler, K.: diese Z. **129**, 93 (1949). — [9] Farrington, P. S., D. J. Meier and E. H. Swift: Analyt. Chemistry **25**, 591 (1953); vgl. diese Z. **141**, 449 (1954). — [10] Foote, H. W., and J. E. Vance: J. Amer. chem. Soc. **57**, 845 (1935); vgl. diese Z. **106**, 60 (1936). — [11] Gibbs, H. D., B. Cohen and R. K. Cannan: Studies on Oxidation-Reduction VII., Treas. Dept. U. S. Public Health Service, Washington, 1928. — [12] Kolthoff, I. M., and N. H. Furman: Potentiometric Titrations, Sec. Edit., J. Wiley and Sons, New York **1949**. Seite **446**. — [13] Kolthoff, I. M., and J. J. Lingane: Polarography, Interscience Publishers New York, London 1952. Vol. I. Seite 224, 227. — [14] Latimer, W. M.: The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions. Sec. Edit. Prentice-Hall Inc., New York 1953. S. 186, 223. — [15] Lingane, J. J., and C. Auerbach: Analyt. Chemistry **23**, 986 (1951); vgl. diese Z. **136**, 40 (1952). — [16] Tourky, A. R., I. M. Issa, u. A. M. Amin: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 168 (1954); vgl. diese Z. **147**, 53 (1955).

Prof. Dr. L. Erdey, Inst. f. allgem. Chemie der Techn. Universität Budapest XI. Gellért-tér 4 (Ungarn)

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair, India

Vanadametry*

Determination of Thiocyanate
Use of Iodine Monochloride Catalyst

By

K. Bhaskara Rao, R. V. V. S. Murthi and G. Gopala Rao

(Eingegangen am 14. März 1957)

Many of the oxidimetric methods for the determination of thiocyanate are inaccurate. Lang[6] has reported that oxygen of the air interferes during the titration of thiocyanate with potassium iodate in a medium acidified with hydrochloric acid. The error due to this induced oxidation of thiocyanate by oxygen is greater, the slower the titration and the smaller the quantity of thiocyanate present. Hammock, Beavon and Swift[2] also reported erratic results in this titration. They believed that the addition of iodine monochloride prevents the induced atmospheric oxidation of thiocyanate. The determination of thiocyanate with potassium permanganate is also subject to the error caused by the interference of oxygen. Küster and Thiel[4], Grossmann and Hölter[1] and Schröder[7] stated that the consumption of permanganate is always less than the theoretical. According to Schröder[7] a further error is introduced by the conversion of a portion of the thiocyanate into a manganous thiocyanate which reacts also slowly with permanganate. Hammock, Beavon and Swift[2] investigated the possibility of estimating thiocyanate by titration with a standard solution of permanganate to the iodine monochloride end point. Although there is no difficulty in carrying out the actual titration, the results are reported to be erratic. These investigators have also found that the cerimetric titration of thiocyanate in hydrochloric acid medium is unsatisfactory, even with the use of iodine monochloride. Kurtenacker and Kubina[5] investigated the use of potassium bromate for the determination of thiocyanate, using methyl orange or indigo carmine as indicator. But the results are reported to be unsatisfactory. However, Szebellédy and Madis[9] developed a bromate procedure using auric chloride as indicator. Although the method is reported to be satisfactory (cf. Kahane and Coupechoux[3]) it involves a blank correction.

In this communication, we are reporting the results of our studies on the vanadametric determination of thiocyanate.

---

* See also: Z. analyt. Chem. **156**, 181 (1957).

Experimental

Approximately 0.02 M potassium thiocyanate solution is prepared from a pure sample of potassium thiocyanate (Merck) and standardised against a solution of silver nitrate, or mercuric nitrate of known strength.

All other solutions have been prepared from analytical reagent grade materials.

Preliminary experiments have shown that the reaction between potassium thiocyanate and an excess of sodium vanadate is very slow at the room temperature. It has also been observed that the reaction proceeds more rapidly in hydrochloric acid medium rather than in sulphuric acid medium; the reaction velocity increases with an increase in the hydrochloric acid concentration. However, the reaction does not reach quantitative completion in fifteen minutes even in 1 : 1 hydrochloric acid at room temperature. Attempts have therefore been made to accelerate the reaction by the use of a catalyst. Manganous sulphate, copper sulphate and osmium tetroxide have been tried without success. Iodine monochloride, potassium iodide, potassium iodate, potassium bromide and potassium bromate have been found effective. The results of experiments conducted in this connection are recorded in the Table 1.

Table 1. *Influence of Halogen Catalysts on the Reaction between Vanadate and Thiocyanate*

10 ml of about 0.1 N sodium vanadate solution + 5 ml of about 0.02 M potassium thiocyanate solution + 15 ml of concentrated hydrochloric acid + 1 ml of 0.005 M solution of the catalyst; kept for varying times at room temperature; the unreacted vanadate is determined by titration with a standard solution of MOHR's salt using N-phenyl anthranilic acid as indicator

Amount of thiocyanate taken = 0.08615 millimoles

Time in minutes	Amount of thiocyanate oxidised in millimoles					
	without catalyst	ICl catalyst	KI catalyst	KIO_3 catalyst	KBr catalyst	$KBrO_3$ catalyst
10	indicator destroyed	0.08600	0.08601	0.08600	indicator destroyed	indicator destroyed
15	,,	0.08602	0.08600	0.08602	0.0775	0.0752
20	,,	0.08603	0.08602	0.08601	0.0812	0.0781

The results show that, in the presence of iodine monochloride, potassium iodide and potassium iodate, thiocyanate is quantitatively oxidised by vanadate in about 10 to 15 minutes in 1 : 1 hydrochloric acid. Bromide and bromate are somewhat less active as catalysts than iodate, iodide or iodine monochloride. Since the use of iodine monochloride does not involve any blank correction further experiments have been carried out with this catalyst. The results (Table 2) show that the reaction is completed in about 10 minutes in 1 : 1 hydrochloric acid in the presence of the iodine monochloride catalyst.

Table 2. *Reaction between Thiocyanate and Vanadate in the Presence of Iodine Monochloride at 28° C*

10 ml of 0.10 N sodium vanadate solution + 5 ml of 0.02 M potassium thiocyanate solution + concentrated hydrochloric acid to keep overall acidity at 5—6 N + 1 ml of 0.005 M iodine monochloride solution

Amount of thiocyanate taken = 0.0865 millimoles

Time in minutes	Amount of thiocyanate oxidised in millimoles
5	indicator destroyed
10	0.0863
15	0.0864
30	0.0864

The results show that oxygen of the air does not interfere in the oxidation of thiocyanate by vanadate. This non-interference of atmospheric oxygen is a distinct advantage for the vanadametric procedure as it obviates the necessity for a neutral gas atmosphere, which is necessary in titrations with potassium permanganate, ceric sulphate etc.

In the Table 3 are given the results of comparative determinations of thiocyanate with ceric sulphate and sodium vanadate. In each case an aliquot volume of thiocyanate solution is treated with an excess of the oxidant for ten minutes at the acid concentration indicated and the excess oxidant determined by titration with a standard solution of Mohr's salt.

Table 3

Amount of thiocyanate taken in millimoles	Amount of thiocyanate found in millimoles	
	By ceric sulphate ($1.0\ N\ H_2SO_4$)	By sodium vanadate ($5N\ HCl + ICl$)
0.0535	0.0505	0.0534
0.1075	0.1016	0.1072
0.1610	0.1545	0.1603
0.1824	0.1748	0.1820
0.2150	0.2074	0.2140

It can be seen from the results in Table 3 that the oxygen of the air interferes in the cerimetric method. The procedure now described differs from the vanadate method reported by B. Singh and R. Singh[8]. These investigators carried out a direct titration of thiocyanate with sodium vanadate in 7.5 N hydrochloric acid to the iodine monochloride end point.

Summary

A vanadametric procedure has now been developed for the accurate determination of thiocyanate. Unlike most other oxidimetric methods, the vanadametric method is free from the interference of oxygen of the air.

References

[1] Grossmann, H., and L. Hölter: Chemiker-Ztg. **33**, 348 (1909); cf. Z. analyt. Chem. **58**, 135 (1919). — [2] Hammock, E. W., D. Beavon and E. H. Swift: Analyt. Chemistry **21**, 970 (1949); cf. Z. analyt. Chem. **131**, 60 (1950). — [3] Kahane, E., and R. Coupechoux: Bull. Soc. chim. France (5) **3**, 1588 (1936); cf. Z. analyt. Chem. **111**, 435 (1937/38). — [4] Küster, F. W., and A. Thiel: Z. anorg. allg. Chem. **35**, 43 (1903); cf. Z. analyt. Chem. **53**, 494 (1914). — [5] Kurtenacker, A., and H. Kubina: Z. analyt. Chem. **64**, 442 (1924). — [6] Lang, R.: Z. anorg. allg. Chem. **142**, 290 (1925); cf. Z. analyt. Chem. **67**, 42 (1925/26). — [7] Schröder, K.: Z. öffentl. Chem. **15**, 321 (1909); cf. Z. analyt. Chem. **58**, 218 (1919). — [8] Singh, B., and R. Singh: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 408 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **146**, 454 (1955). — [9] Szebellédy, L., and W. Madis: Z. analyt. Chem. **114**, 343 (1938).

Prof. G. Gopala Rao, Dr. Sc., Head of the Department of Chemistry, Andhra University, Waltair, India

---

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair, India

Vanadametry*

Determination of Thallium(I)

By

K. Bhaskara Rao, G. Jagga Rao and G. Gopala Rao

(Eingegangen am 14. März 1957)

The oxidation-reduction potential of the thallous-thallic couple has been found to vary with the nature of the acid employed. Noyes and Garner[5] measured the oxidation potential in nitric acid solution and gave 1.230 volts for the E_0 value. Partington and Stonehill[6] determined the potential in sulphuric acid solution to be 1.2207 at 25°C. Working in perchloric acid medium, Sherill and Haas[7] obtained the value of 1.25 volts. But Hughes and Garner[3] determined the E_0 value in hydrochloric acid medium to be 0.75 volt only.

From this potential data, it will be evident that the oxidation of thallium(I), in any acid medium other than hydrochloric acid, is thermodynamically possible only with an oxidising agent like potassium permanganate, or a salt of quadrivalent cerium. But in practice it has not been found possible to titrate thallium(I) in sulphuric acid medium even with these oxidants. On the other hand, in hydrochloric acid medium, the titration of thallium(I) has been found possible with potassium iodate (Swift and Garner[8]) potassium bromate (Kolthoff[4], Zintl and Rienäcker[10]) potassium permanganate (Swift and Garner[8], Beale and coworkers[1]) and ceric sulphate (Berry[2], Willard and Young[9], and Swift and Garner[8]). The ease of reaction in hydrochloric acid medium

* See also: Z. analyt. Chem. **156**, 181 (1957); **157**, 178 (1957).

is no doubt due to the considerable lowering of the thallous-thallic potential in hydrochloric acid medium by complexation of thallium(III) with the chloride ion.

From a survey of the literature, it appears that no one has investigated the use of sodium vanadate for the volumetric estimation of thallium(I). In the present investigation, we have found that sodium vanadate can be employed for the determination of thallium(I) under the conditions prescribed.

Experimental

About 0.05 M thallium sulphate solution is prepared by dissolving an accurately weighed quantity of thallium carbonate (E. Merck) in dilute sulphuric acid. The solution is standardised by the iodate method of Swift and Garner[8].

Approximately 0.05 M sodium vanadate solution is prepared from analar grade ammonium vanadate and sodium carbonate. The strength of the vanadate solution is determined by titration with a standard solution of iron(II) sulphate prepared from B. D. H. analar iron wire. A 0.02 M solution of iodine monochloride is employed as the catalyst.

We have found that sodium vanadate and thallium(I) sulphate do not react in sulphuric acid medium at the room temperature. The reaction does not take place even when the mixture is heated to 98–100° C. However, the reaction has been found to take place, even at the room temperature, if it is carried out in hydrochloric acid medium. When a solution of sodium vanadate is added to a suspension of thallous chloride in hydrochloric acid, the precipitate of thallous chloride dissolves gradually, as thallium(I) gets oxidised to thallium(III). From a number of such experiments of a qualitative nature it has been found that (1) the speed of reaction between thallium(I) and sodium vanadate in hydrochloric acid medium increases with an increase in the concentration of hydrochloric acid and (2) the reaction is accelerated by iodine monochloride. We have also observed that the speed of oxidation of thallium(I) with sodium vanadate is very rapid, when iodine monochloride is used in conjunction with a high concentration of hydrochloric acid (above 5 N). Under these conditions, a direct titration is possible if a suitable indicator can be found to detect the end point. Diphenyl benzidine and N-phenyl anthranilic acid have not been found suitable, because they get destroyed during the titration in the presence of iodine monochloride and a high concentration of hydrochloric acid. The potentiometric method has also proved unsatisfactory, because of insufficient break of potential at the end point. Hence, the author has employed the so called iodine monochloride end point using carbon tetrachloride layer as the indicator. Experiments have shown that the concentration of hydrochloric acid must be at least 7.5 N at the end point.

The procedure adopted is as follows: An aliquot volume of the thallium(I) solution is pipetted out into an iodine flask followed by the addition of 5 ml of 0.02 M

iodine monochloride solution and requisite amounts of concentrated hydrochloric acid and water. The flask is then cooled, and 5 ml of carbon tetrachloride are added. Then the titration is started with a standard solution of sodium vanadate. As the oxidant is added the solution becomes pale-green and the organic layer acquires a purple colour. The purple colour of the organic layer gradually increases in intensity as the oxidant is added, until the first stage in the reduction is completed. With further addition of sodium vanadate, the intensity of the purple colour of the organic layer decreases, indicating the start of the second stage of the reaction i.e. the oxidation of iodine to iodine monochloride. The reaction speed is slow in the second stage and requires sufficient acid concentration (at least 7.5 N at the end point) for quantitative completion. The completion of the titration is indicated by the disappearance of the purple colour of the organic layer. Moreover, efficient shaking is required. The titration is found to give positive errors, if the hydrochloric acid concentration near the end point is below 7.5 N or if the shaking is poor, during the second stage of the titration. A large number of determinations of thallium(I) have been made under these conditions now developed by us. A selection of some results is given in the Table 1.

Table 1. *Vanadametric Estimation of Thallium(I)*

Amount of thallium(I) taken in millimoles	Amount of thallium(I) found in millimoles
0.0685	0.0683
0.0813	0.0815
0.1075	0.1071
0.2136	0.2132
0.2408	0.2413
0.2614	0.2620
0.2956	0.2945

Summary

A vanadametric procedure has now been developed for the direct volumetric titration of thallium(I), to an iodine monochloride end point. The concentration of hydrochloric acid must be at least 7.5 N at the end point.

References

[1] Beale, R. S., A. W. Hutchison and G. C. Chandlee: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 240 (1941). — [2] Berry, A. J.: Analyst **54**, 463 (1929). — [3] Hughes, R. H., and C. S. Garner: J. Amer. chem. Soc. **64**, 1644 (1942). — [4] Kolthoff, I. M.: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **41**, 172 (1922); cf. Z. analyt. Chem. **71**, 67 (1927). — [5] Noyes, A. A., and C. S. Garner: J. Amer. chem. Soc. **58**, 1268 (1936). — [6] Partington, J. R., and H. I. Stonehill: Trans. Faraday Soc. **31**, 1365 (1935). — [7] Sherrill, M. S., and A. J. Haas jr.: J. Amer. chem. Soc. **58**, 953 (1936). — [8] Swift, E. H., and C. S. Garner: J. Amer. chem. Soc. **58**, 113 (1936); cf. Z. analyt. Chem. **109**, 43 (1937). — [9] Willard, H. H., and Ph. Young: J. Amer. chem. Soc. **52**, 36 (1930); **55**, 3260 (1933); cf. Z. analyt. Chem. **83**, 204 (1931). — [10] Zintl, E., and G. Rienacker: Z. anorg. allg. Chem. **153**, 276 (1926); cf. Z. analyt. Chem. **71**, 66 (1927).

Prof. G. Gopala Rao, Dr. Sc., Head of the Department of Chemistry, Andhra University, Waltair, India

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest

Ferrometrische Bestimmung von Silberionen

Von

LADISLAUS ERDEY und KATHRIN VIGH

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 1. April 1957)

Auf Grund unserer im Zusammenhang mit den ascorbinometrischen Silbertitrationen[2] gemachten Beobachtungen war zu erwarten, daß man den einen scharfen Farbumschlag aufweisenden Variaminblau B-Redoxindicator (4-Amino-4′-methoxydiphenylamin-HCl) auch zur Endpunktsanzeige bei ferrometrischen Silbertitrationen werde heranziehen können, falls die im Laufe der Titration entstehenden Eisen(III)-ionen in Form von stabilem, farblosem Komplex gebunden werden. Nach den Untersuchungen von R. PETERS[6] ist das Redoxpotential des Systems Eisen(II)-Eisen(III) in Anwesenheit von Alkalifluoriden dermaßen negativ, daß die Silberionen in einer raschen Reaktion zum Silbermetall reduziert werden. D. ROBERTS u. F. G. SOPER[8] sowie P. KRUMHOLZ u. H. WATZEK[5] beobachteten, daß die Silberreduktion in Abwesenheit von Komplexbildnern nur langsam beginnt und nicht vollständig verläuft. Komplexbildner begünstigen daher nicht nur die Vollständigkeit, sondern auch die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes. R. PŘIBIL, J. DOLEŽAL u. V. SIMON[7] titrieren die Silberionen in Anwesenheit von Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) unter potentiometrischer oder polarometrischer Endpunktsanzeige mit Eisen(II)-sulfatmaßlösung. Die visuelle Endpunktsanzeige mit Farbindicator macht Schwierigkeiten, weil die Lösung durch das reduzierte Silbermetall trüb und durch das Eisenkomplexonat gefärbt ist.

Die weiteren durch die geringe Titerbeständigkeit der Eisen(II)-maßlösung etwa hervorgerufenen Schwierigkeiten können als überwunden betrachtet werden. Wie wir im Zusammenhang mit unserer ferrometrischen Vanadinbestimmung[3, 4] zeigen konnten, gelingt es durch eine einfache Aufbewahrungsweise, eine Eisen(II)-sulfatmaßlösung zu bereiten, deren Titer nach Ablassen durch einen mit Cadmium- oder Aluminiumgrieß gefüllten Reduktor praktisch unveränderlich ist.

Die Bereitung der erforderlichen Lösungen

0,1n Silbernitratlösung. Man löst 16,9888 g $AgNO_3$ p. a. in Wasser oder 10,788 g Reinsilber in Salpetersäure und verdünnt genau auf 1 Liter. Die von uns verwendete salpetersaure Lösung war in bezug auf die Säure ungefähr 0,5n. Der Titer der Lösungen wurde sowohl durch argentometrische und ascorbinometrische Titrationen als auch gravimetrisch überprüft.

0,1 n Eisen(II)-sulfatmaßlösung. 280 g krist. Eisen(II)-sulfat p. a. wurden in 1 Liter 1 n Schwefelsäure gelöst und mit Wasser genau auf 10 Liter verdünnt. Die Lösung wurde in einer Deville-Flasche aufbewahrt, deren untere Ausflußmündung mit einem etwa 30 cm langen, mit Hahn verschließbaren Reduktorrohr verbunden war. In dem unteren Teil des Reduktorrohres befanden sich einige Glasperlen, und das Rohr wurde mit Cadmium- oder Aluminiumgrieß gefüllt (siehe Abb. 1). — Man läßt die Lösung mit einer solchen Geschwindigkeit durch das Reduktorrohr in die Bürette fließen, daß die einzelnen Tropfen noch eben zu zählen sind. Der Faktor der Lösung wird vor Gebrauch chromatometrisch in Anwesenheit von Diphenylaminindicator in phosphorsaurer Lösung überprüft. Da sich der Titer der Eisen(II)-sulfatmaßlösung bei dieser Art der Herstellung nicht ändert, genügt es, den Faktor nach Bereitung der Lösung ein für allemal zu bestimmen. Die während der Aufbewahrung oxydierten Eisenionen werden beim Abziehen durch das Cadmiumrohr immer wieder reduziert. Das in die Lösung gelangte Cadmium bewirkt keine Störung bei der Bestimmung. Es wird empfohlen, den Titer der Lösung nicht permanganometrisch zu bestimmen, da zufolge der im Reduktor unter Umständen befindlichen Luft Wasserstoffperoxyd entstehen kann, welches Permanganatüberverbrauch verursachen könnte. Der etwaige Wasserstoffperoxydgehalt spielt bei der Reduktion der Silberionen keine Rolle.

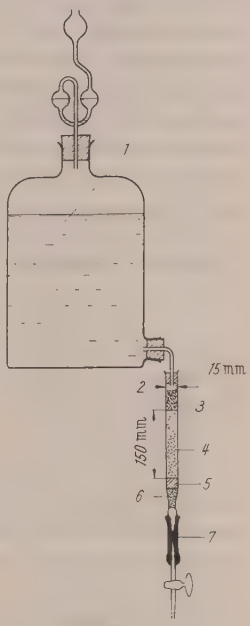

Abb. 1. Einrichtung für das Aufbewahren der $FeSO_4$-Lösung. *1* 0,1 n $FeSO_4$-Lösung; *2* Glasperlen; *3* Glaswolle; *4* Cadmium- bzw. Aluminiumgrieß; *5* Glaswolle; *6* Glasperlen; *7* Gummianschluß

1%iger Variaminblauindicator. Das Variaminblau B (4-Amino-4′-methoxydiphenylamin-HCl) gelangt als salzsaures Salz in den Handel. Dieses Salz kann wegen seines Chloridgehaltes als Indicator nicht gebraucht werden. Wir überführen es deshalb auf folgende Art in das essigsaure Salz: 200 mg Variaminblau — B-hydrochlorid werden in 20 ml Wasser gelöst, sodann in einen Scheidetrichter gespült und mit 1–2 ml 0,1 n Ascorbinsäurelösung und 5 ml 1 n Natronlauge versetzt. Die Ascorbinsäure dient zur Reduktion des etwa oxydierten Teiles, während durch die Natronlauge die freie Variaminblau-Base ausfällt. Diese wird sodann mit insgesamt 20 ml Benzol in drei Raten extrahiert, wonach die Benzolphase jeder einzelnen Extraktion in einem anderen Scheidetrichter gesammelt wird. Das Variaminblau wird sodann mit insgesamt 20 ml 20%iger Essigsäure in drei Raten extrahiert und als essigsaures Salz in die wäßrige Phase übergeführt. Die derart erhaltene essigsaure Lösung wird als Indicator gebraucht. Die essigsaure Variaminblaulösung ist viel beständiger als die Variaminblau-hydrochloridlösung und kann daher, obwohl sie nach einiger Zeit eine bläulich violette Färbung erhält, 2–3 Wochen hindurch gebraucht werden.

Standard-0,1 n Acetatpufferlösung (p_H 4,65). 50 ml 1 n Essigsäurelösung werden mit chloridfreier 1 n Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert, mit 50 ml 1 n Essigsäurelösung versetzt und mit kohlendioxydfreiem dest. Wasser auf 500 ml verdünnt.

Ermittlung der optimalen Versuchsbedingungen. Das im Laufe der Titration entstehende Hexafluoroferrat(III)-Ion ist ein verhältnismäßig stabiler Komplex. Wie bei ähnlichen Komplexen konnte man aber erwarten, daß seine Stabilität in der Richtung auf niedrigere p_H-Werte abnehmen würde. Im Zusammenhang mit der Titration würde dies bedeuten, daß bei niedrigeren p_H-Werten die Reaktion nicht mehr vollständig verläuft und sich demgemäß ein wesentlicher Überverbrauch an Maßlösung ergibt. Im Laufe von bei verschiedenen p_H-Werten durchgeführten potentiometrischen Titrationen konnte die Richtigkeit dieser Annahme bewiesen werden. Wie aus Tab. 1 ersichtlich, ist in essigsaurer Lösung (p_H 3 bei Titrationsende) ein + 1,85%iger Überverbrauch festzustellen. Im p_H-Bereich zwischen 4 und 6 geht die Reduktion bereits stöchiometrisch vor

Tabelle 1. *Potentiometrische Titration von 20,17 ml 0,1n Silbernitratlösung in Anwesenheit von 1 g Natriumfluorid*

p_H-Einstellung durch	p_H	Verbrauch an 0,1 n $FeSO_4$-Lösung F = 1,000 ml	Abweichung ml	Abweichung %	Scheinbares Standard-redoxpotential mV
20 ml 20%ige Essigsäure . . .	3	20,54	+ 0,37	+ 1,85	+ 240
20 ml Acetatpuffer (p_H 4,1) .	4	20,13	— 0,04	— 0,20	+ 180
2 ml 20%iges Na-acetat . . .	5	20,16	— 0,01	— 0,05	+ 145
10 ml 20%iges Na-acetat. . .	6	20,04	— 0,13	— 0,65	+ 105

Tabelle 2. *Titration von 20,17 ml 0,1n Silbernitratlösung mit 0,1n Eisen(II)-sulfatlösung gegen Variaminblau als Indicator bei verschiedenen p_H-Werten in Anwesenheit von 1 g NaF*

p_H-Einstellung durch	Verbrauch an 0,1 n $FeSO_4$-Lösung (F = 1,000) ml	Mittelwert ml	Abweichung ml	Abweichung %
20 ml 20%ige Essigsäure ($p_H \sim 3$) .	20,42 20,39 20,43	20,41	+ 0,24	+ 1,2
20 ml Essigsäureacetatpuffer . . . . (p_H 3,6)	20,21 20,16 20,17	20,18	+ 0,01	+ 0,05
20 ml Essigsäureacetatpuffer . . . . (p_H 4,1)	20,17 20,19 20,17	20,18	+ 0,01	+ 0,05
20 ml Essigsäureacetatpuffer . . . . (p_H 4,65)	20,19 20,15 20,14	20,16	— 0,01	— 0,05
10 ml 20%iges Na-acetat ($p_H \sim 6$) .	20,08 20,17 20,10	20,12	— 0,05	— 0,25

sich. Aus den Angaben der letzten Kolonne ergibt sich, daß das scheinbare Standardredoxpotential des Systems Eisen(II)-Eisen(III) mit wachsenden p_H-Werten immer mehr in die negative Richtung verschoben wird, d. h. die Reduktionswirkung der Eisen(II)-Ionen nimmt mit wachsendem p_H-Wert zu. Die Durchführung der Titration im p_H-Bereich 4—6 ist auch deswegen vorteilhaft, weil nach unseren bisherigen Messungen[1] das Umschlagspotential des Variaminblaus (400—500 mV) in diesem Gebiet von dem Normalpotentialwert des Silbers ($E^\circ_{Ag} = +800$ mV) weit entfernt ist und der Indicator demnach auf Silberionen verhältnismäßig empfindlich ansprechen sollte. Die Richtigkeit dieser Feststellung wird durch die in Anwesenheit von Variaminblau als Indicator durchgeführten Titrationen bestätigt. Laut Angaben der Tab. 2 werden die genauesten Ergebnisse in Anwesenheit von Essigsäure-Acetatpuffer (p_H 3,6—4,65) erzielt. Die Anwendung dieses Puffergemisches ist auch deswegen vorteilhaft, weil dadurch die mit der Maßlösung in die Lösung gelangte Schwefelsäure abgestumpft wird. Um genügend weitgehendes Abstumpfen zu erreichen empfiehlt sich die Anwendung von Standard-Acetatpuffer (p_H 4,65).

Der Farbumschlag des Indicators von tiefviolett nach Farblos ist um so schärfer, in je hellerer und gröberer Suspension das metallische Silber ausfällt. Um die erforderliche Korngröße zu erreichen, arbeitet man in dem verhältnismäßig großen Titrationsvolumen von ungefähr 200 ml, in dem sich im Laufe der Titration nur eine relativ geringe Übersättigung in bezug auf das Silber ergibt. Außerdem sollte es vorteilhaft sein, in warmer Lösung zu titrieren. Dabei ergeben sich aber infolge raschen Reaktionsverlaufes leicht um 0,3—0,4% zu hohe Titrationswerte (vgl. Tab. 3). Die genauesten Ergebnisse können, wie ebenfalls Tab. 3 zeigt, so erhalten werden, daß man die Lösung gegen Ende der Titration auf annähernd 60° C erwärmt und die Maßlösung in der Nähe des Endpunktes

Tabelle 3. *Titration von 20,17 ml 0,1n Silbernitratlösung bei verschiedenen Temperaturen in Anwesenheit von 1 g NaF, Essigsäureacetatpuffer und Variaminblau*

Temperatur	Verbrauch an 0,1 n $FeSO_4$-Lösung (F = 1,000) ml	Mittelwert ml	Abweichung ml	Abweichung %
Bei Zimmertemperatur	20,25 20,17 20,18	20,20	+ 0,03	+ 0,15
Bei 60° C	20,21 20,25 20,27	20,24	+ 0,07	+ 0,35
Gegen Ende der Titration auf 60° C erwärmt	20,17 20,19 20,17	20,18	+ 0,01	+ 0,05

nur tropfenweise zufügt. Solange nämlich die Silberionenkonzentration in der Lösung genügend hoch ist, verläuft die Reaktion auch in kalter Lösung mit einer ziemlich großen Geschwindigkeit, und die Katalysatorwirkung des metallischen Silbers von verhältnismäßig feiner Verteilung kommt auch besser zur Geltung. In der gegen Ende der Titration auf 60° C erwärmten Lösung coaguliert das feinverteilte Silber rascher, wodurch seine Katalysatoraktivität abnimmt; die Reaktion geht hinwiederum wegen der höheren Temperatur doch rasch vor sich. In kalter Lösung ist die Annäherung des Endpunktes wegen des langsamen Reaktionsverlaufes ziemlich schwer zu beobachten. Es empfiehlt sich daher, weniger genaue Titrationen, bei denen noch ein Fehler von $+ 0{,}3 \sim + 0{,}4\%$ zulässig ist, von Anfang an in warmen (60° C) Lösungen auszuführen. Im Falle von genauen Titrationen ist es zweckmäßig, in einer in warmer Lösung durchgeführten Vortitration den annähernden Maßlösungsverbrauch festzustellen. Bei der zweiten Titration wird der zu titrierenden kalten Lösung die um 1 ml herabgesetzte Menge der Eisen(II)-sulfatmaßlösung auf einmal zugefügt, die Lösung auf 60° C erwärmt und die Titration bis zum Verschwinden der Indicatorfarbe tropfenweise fortgesetzt. Zwischen den einzelnen Tropfen empfiehlt es sich, 15—20 sec zu warten. Die Verteilung des Silberkolloids wird auch durch den p_H-Wert der Lösung beeinflußt. Bei p_H 6 fällt das Silber in einer derart feinen Verteilung aus, daß der Farbumschlag des Indicators kaum wahrgenommen werden kann. Man soll daher auch aus diesem Grunde nicht auf zu hohe p_H-Werte einstellen. Eine übermäßige Erhöhung der Pufferkonzentration (über 50 ml 0,1 n Standardacetatpuffer auf 200 ml Endvolumen) bewirkt einen Überverbrauch von 0,4% Maßlösung.

Die Tab. 4 und 5 zeigen den Einfluß der angewandten Natriumfluoridmenge. Es ist ersichtlich, daß in Anwesenheit von zu großen Natriumfluoridmengen (4 g) sich ein wesentlicher Überverbrauch ergibt. Es empfiehlt sich daher bei einem Maßlösungsverbrauch von etwa 20 ml, 1 g Natriumfluorid anzuwenden und bei 50 ml Maßlösungsverbrauch diese Menge auf 2 g zu erhöhen.

Arbeitsvorschrift. Die etwa 50—320 mg Silberionen enthaltende, nahezu neutrale oder mit Natronlauge bzw. Salpetersäure neutralisierte Lösung wird mit 20 ml 0,1 n Standardacetatpuffer, 1 g Natriumfluorid und soviel chloridfreiem Wasser versetzt, daß das zu erwartende Endvolumen annähernd 200 ml beträgt. Die Lösung wird auf 60° C erwärmt, mit 0,2 ml 1%igem Variaminblauacetatindicator versetzt und mit 0,1 n Eisen(II)-sulfatlösung titriert. Die Ergebnisse dieser Titration sind etwa um $+ 0{,}35\%$ höher als der Sollwert. Falls genauere Ergebnisse gewünscht werden, wiederholt man die Titration, indem man die wie beschrieben vorbereitete Lösung mit einer Menge 0,1 n Eisen(II)-sulfatlösung versetzt, die um 1 ml geringer ist als die in der ersten Titration verbrauchte. Man erwärmt sodann auf offener Flamme unter kräftigem Rühren auf 60° C und titriert tropfenweise so weiter, daß man vor Zusatz jedes neuen Tropfens Maßflüssigkeit 15—20 sec wartet. 1 ml 0,1 n Eisen(II)-sulfatlösung entspricht 10.788 mg Silber.

Zur Ermittlung der Genauigkeit des Verfahrens sind 12 parallele Titrationen durchgeführt worden, deren Ergebnisse aus Tab. 6 (S. 190) zu entnehmen sind.

Einfluß fremder Ionen. Die mit Silberionen Niederschlag bildenden oder stark oxydierende Ionen, wie JO_3^-, BrO_3^-, MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$ usw.,

Tabelle 4. *Ferrometrische Titration von 20,17 ml 0,1 n Silbernitratlösung in Anwesenheit von verschiedenen Natriumfluoridmengen*

NaF	Verbrauch an 0,1 n $FeSO_4$-Lösung (F = 1,000)	Mittelwert	Abweichung	Abweichung
g	ml	ml	ml	%
0,5	20,26 20,20 20,24	20,23	+ 0,06	+ 0,30
1	20,19 20,15 20,14	20,16	— 0,01	— 0,05
2	20,26 20,28 20,27	20,27	+ 0,10	+ 0,50
4	21,86 21,57 21,80	21,74	+ 1,57	+ 7,9

Tabelle 5. *Ferrometrische Titration verschiedener Mengen 0,1 n Silbernitratlösung*

0,1 n $AgNO_3$-Lösung (F = 1,000)	Verbrauch an 0,1 n $FeSO_4$-Lösung (F = 1,000)	Mittelwert	Abweichung	Abweichung
ml	ml	ml	ml	%
5,07	5,13 5,07 5,11	5,10	+ 0,03	+ 0,60
10,11	10,11 10,16 10,11	10,13	+ 0,02	+ 0,20
20,17	20,19 20,15 20,14	20,16	— 0,01	— 0,05
30,12	30,23 30,17 30,19	30,20	+ 0,08	+ 0,27
50,17*	50,53 50,43 50,47	50,48	+ 0,31	+ 0,62

* Diese Titration wurde in Anwesenheit von 2 g NaF durchgeführt; bei den anderen Titrationen betrug der NaF-Zusatz 1 g.

stören die Bestimmung. Dagegen wird das Verfahren durch die Alkalimetallionen in 100fachem und durch Mn-, Zn-, Ni-, Cd-, Mg- und Cu-Ionen in 10fachem Molverhältnis nicht beeinträchtigt. In Anwesenheit von Magnesium ist wegen der geringfügigen Ausscheidung des schwerlöslichen Magnesiumfluoridniederschlages ein Zusatz von 3 g NaF erforderlich. In Gegenwart von Kupfer muß das Verfahren modifiziert werden (s. weiter unten bei der Gehaltsbestimmung von Silbermünzen).

Tabelle 6. *Genauigkeit der Methode*
(Sollwert: 20,09 ml)

Verbrauch an 0,1 n $FeSO_4$-Lösung (F = 1,000) ml		Mittelwert ml	Abweichung vom Sollwert Δ%	Standardabweichung ml	Standardabweichung %
20,09	20,14				
20,12	20,11				
20,14	20,08				
20,10	20,14	20,12	+ 0,15	± 0,024	± 0,12
20,08	20,12				
20,14	20,14				

Die Erdalkalimetalle, ferner Cr, Co, Bi, Pb und Al bewirken in einem Molverhältnis 1:1 keine Störung. In Gegenwart von Aluminium muß die Titration in Anwesenheit von 2 g NaF durchgeführt werden. As, Sb, Sn und Hg wirken störend. In Anwesenheit von Arsen wird das Silber bei 100° C in schwefelsaurer oder salpetersaurer Lösung mit Ascorbinsäure reduziert, filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Der gewaschene Niederschlag wird samt dem Filterpapier in ein kleines Becherglas gebracht und womöglich nur mit der zum Auflösen gerade ausreichenden Menge Salpetersäure (1 + 1) auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Verdünnen mit wenig Wasser werden die nitrosen Gase abgedampft, die Lösung wird samt dem Filterpapier in einen Titrierkolben gespült und wie oben beschrieben titriert. Neben Antimon wird das Ag in Gegenwart von Natriumfluorid in gepufferter Lösung mit Eisen(II)-sulfat siedend heiß reduziert. Von Zinn läßt sich das Ag trennen, indem man die Silber und Zinn enthaltende saure, weinsäurehaltige Lösung mit konzentrierter Natriumhydroxydlösung alkalisiert; die braunes Ag_2O enthaltende Lösung wird dann mit 5 ml Formaldehyd aufgekocht und das reduzierte Silber abfiltriert. Es wird zuerst mit heißer 0,5%iger Natriumhydroxydlösung, sodann mit heißem Wasser gewaschen und schließlich in Salpetersäure gelöst. Quecksilber(I) und -(II) trennt man von Ag durch Fällen aus schwach ammoniakalischer Lösung als Amidonitrat. Der nach dem Abfiltrieren des Quecksilbers in Lösung verbliebene Silberamminkomplex wird durch Ansäuern mit Salpetersäure zersetzt. Die Lösung wird schließlich wie oben titriert.

Von den Anionen stören SO_4^{2-} und NO_3^- in 100fachem, Formiat in 10fachem, Oxalat in gleichem Molverhältnis nicht. Tartrat- und Citrat-Ionen stören dagegen die Bestimmung, weil sie die Silberionen in geringem Maße reduzieren und bewirken, daß sich das Silber mit einer sehr dunklen Farbe ausscheidet.

Praktische Anwendungsmöglichkeit

Das ferrometrische Silberbestimmungsverfahren eignet sich besonders gut zur Silbergehaltbestimmung von Silberlegierungen. Ein Vorteil der Methode liegt darin, daß dabei das Silber vom Kupfer nicht getrennt werden muß.

Arbeitsvorschrift. Ungefähr 2 g aus der feinverspänten Münze werden in 16 ml Salpetersäure (1 : 1) gelöst. Nach dem Auflösen wird die Lösung mit Wasser auf etwa das doppelte Volumen verdünnt und zur Vertreibung der nitrosen Dämpfe einige Minuten gekocht. Man kühlt auf Zimmertemperatur ab, spült in einen 200 ml-Meßkolben und füllt zur Marke auf. Je 50 ml der so bereiteten Lösung werden in 500 ml-Erlenmeyer-Kolben gebracht und mit Wasser auf ungefähr 200 ml verdünnt. Aus einer Bürette wird die Lösung mit Ammoniumhydroxydlösung (1 : 4) bis zur ersten bleibenden Trübung von ausfallendem $Cu(OH)_2$ neutralisiert. Das ausgeschiedene $Cu(OH)_2$ wird durch Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure (1 : 1) gelöst. Die Lösung wird sodann mit 20 ml 1 n Standardacetatpuffer, 1 g NaF und 0,3 ml 1%igem Variaminblau-Indicator versetzt und mit 0,1 n Eisen(II)-sulfatmaßlösung tropfenweise titriert. (Bei rascher Titration ergibt sich ein Überverbrauch an Maßlösung, weil die Reaktion zwischen Eisen(II)-sulfat und Silbernitrat in der Kälte nicht augenblicklich verläuft und mit dem Eisensulfat auch die Kupfer(II)-Ionen reagieren.) Gegen Ende der Titration soll nach Zugabe jedes einzelnen Tropfens 30 sec gewartet werden. In Gegenwart von Kupfer darf die Lösung nicht erwärmt werden, weil sich sonst ein 4—6%iger Überverbrauch ergibt. Da bei der ersten Titration mit 0,6—1,0 ml leicht übertitriert werden kann, ist sie auch hier als eine Vortitration zu betrachten. Die eigentliche Bestimmung erfolgt dementsprechend in der zweiten Titration: Der zu titrierenden Lösung wird die um 1 ml herabgesetzte Menge der in der ersten Titration verbrauchten Eisen(II)-sulfatlösung in raschen Tropfen zugefügt. Die Lösung wird sodann mit weiteren 0,2 ml Indicatorlösung versetzt und halbminutlich mit je 1 Tropfen Maßlösung weitertitriert.

Tabelle 7. *Feinheitsgradbestimmung von Silbermünzen*

Feinheitsgrad		Mittelwert
angegeben	gefunden	
	503	
500 ± 5	504	503
	503	

Tab. 7 faßt die Titrationsergebnisse einer Silberlegierung zusammen. Die Bestimmungen wurden durch andere Titrationsverfahren überprüft; es ergab sich, daß die untersuchten Münzen in jedem einzelnen Falle um 3‰ mehr Silber enthielten als dem auf den Münzen markierten Feinheitgrad entsprach.

Zusammenfassung

Es wird ein ferrometrisches Verfahren zur Bestimmung von Silberionen mit Variaminblau als Indicator beschrieben, das auf der quantitativen Reduktion der Silberionen zu Silbermetall durch Eisen(II)-sulfatlösung in Gegenwart von Alkalifluorid beruht.

Das Bestimmungsverfahren ist zur Bestimmung des Silbergehalts von Silberkupferlegierungen gut geeignet. Eine Trennung des Silbers von Kupfer ist nicht notwendig.

Literatur

[1] Erdey, L., u. E. Bodor: diese Z. **137**, 410 (1952/53). — [2] Erdey, L., u. I. Buzás: Acta chim. Acad. Sci. hung. **4**, 195 (1954); vgl. diese Z. **147**, 70 (1955). — [3] Erdey, L., I. Buzás u. E. Bodor: Acta chim. Acad. Sci. hung. **7**, 287 (1955); vgl. diese Z. **152**, 359 (1956). — [4] Erdey, L., K. Vigh u. E. Bodor: Acta chim. Acad. Sci. hung. **7**, 293 (1955); vgl. diese Z. **152**, 358 (1956). — [5] Krumholz, P., u. H. Watzek: Mikrochim. Acta (Wien) **2**, 80 (1937). — [6] Peters, R.: Z. physik. Chem. **26**, 193 (1898). — [7] Přibil, R., J. Doležal and V. Simon: Chem. Listy **47**, 1017 (1953); vgl. diese Z. **142**, 376 (1954). — [8] Roberts, D., and F. G. Soper: J. chem. Soc. (London) **1932**, 2004.

Prof. Dr. L. Erdey, Budapest XI., Gellért tér 4 (Ungarn)

Chemical Laboratories Banaras Hindu University, Banaras 5, India

Determination of Thiocyanate by Potassium Bromate

By

M. K. Joshi

(Eingegangen am 8. April 1957)

Thiocyanates are oxidised quantitatively to sulphate by excess bromine (or bromate-bromide mixture) and the excess is usually determined iodometrically with standard thiosulphate[1]. Nakazono and Inoko[2] titrated thiocyanic acid directly with potassium bromate using methyl orange as the indicator. According to them, the admissible hydrochloric acid concentration is 0.3 to 0.6 N which may be relaxed to 3 N if the end point is determined potentiometrically. Szebellédy and Madis[3] performed these titrations in 2N hydrochloric acid in the presence of sodium bromide and a ferric alum-gold chloride catalyst. The end point was marked by the first appearance of a permanent yellow colour. Since bromate titrations are done generally in a minimum 1.5—2 N hydrochloric acid[4], it was thought necessary to reinvestigate the thiocyanate-bromate reaction in some detail. The present paper describes the optimum conditions for an accurate estimation of thiocyanate by $KBrO_3$ using both the methyl orange and the electrometric end points.

Experimental

The Thiocyanate Solution, obtained by dissolving extrapure crystals of NH_4SCN or KSCN, was standardised by the classical Volhard's method. E. Merck's guaranteed reagent, dried previously at 120° C for 1—2 hours, was used to prepare a standard solution of $KBrO_3$.

A. Methyl Orange Indicator. To an aliquot volume of thiocyanate solution, enough hydrochloric acid to maintain its final overall acidity 1.5—3.0 N and 2—3 drops of methyl orange indicator were added and the titration performed with standard $KBrO_3$ solution. Near the end point the oxidant was added slowly till the colour changed sharply from red to colourless or very pale yellow. The amount of thiocyanate in a given solution was calculated from the equation:

$$KSCN + KBrO_3 + H_2O \rightarrow K_2SO_4 + HCN + HBr$$

Thus 1 ml 1 M $KBrO_3$ solution is equal to 0.09718 g KSCN or 0.07612 g NH_4SCN. A representative set of results for KSCN is entered in Table 1.

Table 1

Expt. No.	g KSCN		% Error
	By Volhard's method	By $KBrO_3$	
1.	0.005248	0.005236	0.23
2.	0.01050	0.01047	0.28
3.	0.02099	0.02094	0.24
4.	0.02725	0.02718	0.25
5.	0.04991	0.04981	0.20
6.	0.07755	0.07755	0.00
7.	0.08738	0.08736	0.02
8.	0.1034	0.1034	0.00
(9.	0.02215	0.02207	0.36)
(10.	0.05536	0.05559	0.41)
(11.	0.06645	0.06656	0.16)
(12.	0.08860	0.08876	0.18)

B. Potentiometric End Point. — A Cambridge direct-reading potentiometer was used in the present series of experiments. The cell consisted of platinum and saturated calomel electrodes. A sensitive galvanometer served as the null-point instrument. The titration vessel was a tall 250 ml beaker with the usual stirring arrangements. The thiocyanate solution and sufficient hydrochloric acid to maintain its final normality 1.5—3.0 N were taken into the beaker and the e.m.f. of the system measured. A standard solution of $KBrO_3$ was now run in slowly, when an abrupt change in the potential as seen by the maximum of the derivative $\Delta E/\Delta V$ marked the end point. The experimental data are given in the parantheses of Table 1. It will be seen that the amount of thiocyanate calculated by the present method is in fair agreement with that obtained by the standard.

Series of experiments were prior performed to examine the influence of hydrochloric acid concentration on the thiocyanate-bromate reaction. While at acidities below 1N the oxidation of thiocyanate was found to be incomplete, a positive error occurred with HCl normalities exceeding 3 N (cf. Table 2, S. 194). Accurate and reproducible results were obtained when the overall HCl content at the end of titration was maintained between

Table 2. *Effect of HCl Concentration on the KSCN-$KBrO_3$ Reaction*
10 ml 0.02660 N KSCN solution taken each time

Normality of HCl (N)		0.02429 M $KBrO_3$ solution required (ml)		
Initial	Final	Theoretical	Methyl orange indicator	Potentiometric end point
1.0	0.6	10.95	10.75	10.75
1.7	1.0	10.95	10.80	10.80
2.5	1.7	10.95	10.95	10.95
3.0	2.1	10.95	10.95	10.95
3.3	2.5	10.95	10.95	10.95
4.0	3.0	10.95	10.95	10.95
5.0	3.6	10.95	11.05	11.05
6.6	5.0	10.95	11.15	11.15

1.5 and 3.0 N. It may be mentioned that under the given conditions, the present method is applicable over a fairly wide range of thiocyanate concentration and is decidedly more simple and accurate than the one proposed by Szebellédy and Madis[3]. Since potassium bromate is available in a very pure form, its use as a direct primary standard in the determination of thiocyanate offers a distinct advantage.

Summary

Estimation of thiocyanate, based on its titration with standard $KBrO_3$ solution in presence of 1.5—3.0 N hydrochloric acid, is described. The end point is determined either potentiometrically or with methyl orange as indicator.

Sincere thanks of the author are due to Professor S. S. Joshi for research facilities.

References

[1] Böttger, W.: Newer Methods of Volumetric Chemical Analysis, p. 69, Chapman and Hall London: 1938. — [2] Nakazono, T., and S. Inoko: Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ., Ser. I **26**, 303 (1937); cf. Z. analyt. Chem. **118**, 353 (1939/40). — [3] Szebellédy, L., and W. Madis: Z. analyt. Chem. **114**, 343 (1938). — [4] Vogel, A. I.: A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, p. 368, Longmans, Green & Co.: London 1953.

Dr. M. K. Joshi, Chemical Laboratories, Banaras Hindu University, Banaras (India)

Aus dem Institut für Analytische Chemie an der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg (z. Z. Halle/Saale, Neuwerk 7)
(Institutsdirektor: Professor Dr. R. Geyer)

Fehlerrechnung in der analytischen Chemie

I. Die Meßfehler

Von
Klaus Doerffel

(Eingegangen am 16. Mai 1957)

Der Gesamtfehler eines Analysenergebnisses setzt sich aus verschiedenen Einzelfehlern zusammen, die teils in der Ungenauigkeit der Messung, teils im Verfahren selbst begründet liegen. Dabei sind die Verfahrensfehler meist größer als die Meßfehler. Während man den Verfahrensfehler nicht ohne weiteres beeinflussen kann, läßt sich der Meßfehler durch eine geeignete Gestaltung des Analysenverfahrens verringern. Einige Beispiele für eine derartige Rechnung gibt H. Zoellner[9]. Ferner findet man in den Lehrbüchern der analytischen Chemie und in der Literatur verstreute Hinweise[1–3, 5, 7].

Zweck der folgenden Arbeit soll es sein, die üblichen Verfahren der chemischen Analyse auf ihre Meßfehler zu untersuchen und aus dieser Fehlerdiskussion die Folgerungen für die Gestaltung von Analysenverfahren zu ziehen. Im Gegensatz zu Zoellner soll nicht die Standardabweichung, sondern der Maximalfehler der Messungen diskutiert werden. Dieser läßt sich meist leichter angeben (z. B. aus der Toleranz beim „Konstantwägen") als die Standardabweichung. Außerdem gestaltet sich bei dem relativen Maximalfehler die Rechnung sehr einfach, da sich der Gesamtfehler aus der Summe der einzelnen relativen Meßfehler zusammensetzt ($\delta_g = \Sigma\delta_i$). Zu der folgenden Fehlerdiskussion sollen die üblichen Analysenverfahren wie folgt aufgeteilt werden:

1. „Absolute" Verfahren (Gravimetrie, verschiedene Verfahren der Gasanalyse),

2. Verfahren mit Eichung, a) Chemische Verfahren (Maßanalyse, gravimetrische Verfahren mit „empirischem" Faktor, außerdem der Berechnungsformel nach einigen Methoden der Gasanalyse), b) Physikalische Verfahren (Photometrie, Spektralanalyse, Polarographie und andere mehr).

1. Allgemeine Fehlerdiskussion

Das Ergebnis einer chemischen Analyse entsteht meist dadurch, daß man einen Meßwert x auf eine vorgegebene Menge (meist Einwaage) des

untersuchten Stoffes bezieht. Es wird dann

$$p\,[\%] = \frac{k\,x}{e} = \varphi\,(x, e)\,. \qquad (1)$$

Gl. 1 gilt ganz allgemein für den Meßvorgang eines beliebigen Analysenverfahrens. Bei den Verfahren mit Eichung muß sie allerdings noch durch eine empirisch zu bestimmende Größe ergänzt werden. Jedoch ist diese ohne Einfluß auf die Fehlerdiskussion des allgemeinen Meßvorganges.

In Gl. 1 sind die Meßgrößen x und e mit den üblichen zufälligen Meßfehlern behaftet. Den Fehler von k (10^{-1} bis 10^{-2}% bei 4 Dezimalstellen) kann man vernachlässigen. Die Größen x und e erhält man meist aus der Differenz zweier Messungen (z. B. ist $e = E - E_0$). Für den relativen maximalen Meßfehler ergibt sich dann

$$\delta p = \frac{dp}{p} = \frac{dx}{x} + \frac{de}{e} = \frac{2\,dX}{x} + \frac{2\,dE}{e}\,. \qquad (2)$$

Der Meßfehler läßt sich also vermindern durch:

1. Hohe Meßgenauigkeit,
2. Große Meßwerte.

Dem Erhöhen der Meßgenauigkeit sind gerätemäßige Grenzen gesetzt. Im Makromaßstab muß man bei Wägungen mit $dw = 2\,dW \approx 0{,}5$ mg und bei Volumenmessungen (50 ml-Bürette) mit $dv \approx 0{,}1$ ml (Ablese- und Tropfenfehler) rechnen. Der Meßfehler bei physikalischen Verfahren muß von Fall zu Fall diskutiert werden. Der Fehler einer Messung läßt sich vermindern durch Wiederholen der Messung und Mittelung der einzelnen Meßwerte. Es ist dann

$$d\bar{x} = \frac{dx}{\sqrt{n}}$$

n = Anzahl der Messungen

$d\bar{x}$ = Fehler des Mittelwertes.

Will man beispielsweise den Fehler einer Auswaage auf die Hälfte herabdrücken, so muß man den leeren Tiegel und dann den Tiegel mit Niederschlag je viermal wägen. — Aus diesem Grunde sollte man bei gravimetrischen Bestimmungen die Einwaage mit einer größeren Genauigkeit vornehmen als die Auswaage. Während man die Auswaage mehrmals „mißt", ist bei der Einwaage nur eine einzige Wägung üblich.

Die Meßwerte lassen sich aus verfahrenstechnischen Gründen nicht beliebig erhöhen (z. B. lassen sich größere Niederschlagsmengen schlecht auswaschen). Die Auswaage sollte daher 200 mg nicht wesentlich übersteigen. Bei der Maßanalyse wird der optimale Verbrauch (50 ml-Bürette) bei 30—40 ml liegen. Meßgröße und Meßfehler müssen passend aufeinander abgestimmt sein.

Die oft vertretene Ansicht, daß die gravimetrischen Verfahren mit einem kleinen Umrechnungsfaktor k stets günstig seien, erweist sich bei der Diskussion des Meßfehlers als unrichtig. Ein Verfahren mit kleinem

Umrechnungsfaktor ist dann vorteilhaft, wenn man eine der Einwaage gegenüber kleine Auswaage zu erwarten hat (z. B. Bestimmung von Nebenbestandteilen). Man kommt auf diese Weise noch immer zu einem verhältnismäßig großen Meßwert x und damit zu einem kleineren Fehler δx. Hat man jedoch eine gegenüber der Einwaage ähnlich große Auswaage zu erwarten (Bestimmung von Hauptbestandteilen), so wird man besser eine Methode mit großem Umrechnungsfaktor benutzen. Bei der vorgegebenen Auswaage würde ein Verfahren mit kleinem Umrechnungsfaktor in diesem Falle eine kleine Einwaage und dadurch einen hohen Wert für δe bedingen (siehe Beispiel 1).

Beispiel 1. In einem Magnesit ($MgCO_3$ mit $p \approx 25\%$-Mg) wird Mg einmal durch Auswägen als Oxinat ($k_1 = 0{,}07780$) und ein anderes Mal als Pyrophosphat ($k_2 = 0{,}2185$) bestimmt. Die Auswaage beträgt in beiden Fällen $a \approx 200$ mg. Damit wird die Einwaage im ersten Fall $e_1 \approx 60$ mg, im zweiten Fall $e_2 \approx 175$ mg. Die Meßfehler der beiden Verfahren sind dann

$$\delta p_1 = \frac{da}{a} + \frac{de}{e} = 0{,}0025 + 0{,}0083 = 0{,}0108 \mathrel{\widehat{=}} 1{,}1\% \text{ (rel.)}$$

$$dp_2 = \frac{da}{a} + \frac{de}{e} = 0{,}0025 + 0{,}0029 = 0{,}0054 \mathrel{\widehat{=}} 0{,}54\% \text{ (rel.)}.$$

Trotz des „ungünstigeren" Umrechnungsfaktors ist im zweiten Fall der Meßfehler des Verfahrens nur noch halb so groß wie im ersten Fall.

Je nach dem Größenunterschied zwischen dem Meßwert x (in Milligrammen anzugeben!) und der Einwaage e müssen 2 verschiedene Fälle unterschieden werden:

1. Einwaage und Meßwert (z. B. Auswaage) sind von der gleichen Größenordnung.

2. Einwaage und Meßwert sind von verschiedener Größenordnung.

Im ersten Fall ist anzustreben, daß die relativen Fehler von Einwaage und Meßwert etwa gleich groß werden (d. h., falls $de = dx$, muß $e \approx x$ sein). Im zweiten Fall ist der kleinere Wert (das wird meist x sein) fehlerbestimmend. Der relative Fehler des größeren Wertes soll dann gegen den relativen Fehler des kleineren Wertes vernachlässigbar sein. Diesen Forderungen ($\delta e \approx \delta x$ bzw. $\delta e \ll \delta x$) kann man durch geeignete Wahl des Verfahrens und der Meßgenauigkeit weitgehend entsprechen.

2. Die Verfahren mit Eichung

Bei den chemischen Verfahren mit Eichung wird Gl. 1 noch durch den empirisch festgestellten Korrekturfaktor f (Titer) erweitert. Es ist dann

$$p\,(\%) = \varphi\,(x, e) \cdot f. \tag{3}$$

Dieser Faktor kann entweder durch „Titerstellen" gegen Substanzen bekannten Wirkwertes oder durch sehr genaues Einwägen des wirksamen Reagenses bestimmt werden. Im ersten Fall ist

$$f = \frac{e}{k\,v}, \tag{4}$$

im zweiten Fall wird

$$f = \frac{e'}{Q\,V'}, \tag{4a}$$

Q = Äquivalentgewicht des eingewogenen Stoffes,
V' = Volumen der bereiteten Lösung.

Daraus ergibt sich als Fehler der Eichung des Verfahrens

$$\delta f = \frac{de}{e} + \frac{dv}{v}, \tag{5}$$

beziehungsweise

$$\delta f = \frac{de'}{e'} + \frac{dV'}{V'}. \tag{5a}$$

Da in Gl. 5 bzw. 5a $e' > e$ und $V' > V$, wird der relative Fehler von f im letzteren Fall kleiner sein als bei der Titerstellung gegen bekannte Substanzen. — Den Fehler der Titerstellung muß man natürlich auch dann berücksichtigen, wenn zufällig $f = 1{,}000$ wird.

Beispiel 2. Bei der Titerstellung einer 0,1 n Kaliumpermanganatlösung gegen Natriumoxalat erhält man mit $e \approx 280$ mg und $v \approx 40$ ml

$$\delta f = \frac{0{,}5}{280} + \frac{0{,}1}{40} = 0{,}0018 + 0{,}0025 = 0{,}0043 \mathrel{\widehat{=}} 0{,}4\%\ \text{(rel.)}.$$

Dagegen wird der Fehler bei einer eingewogenen 0,1 n Kaliumdichromatlösung ($e' = 4{,}9033$ g, $V' = 1$ l, $dV' = 0{,}25$ ml)

$$\delta f = \frac{0{,}5}{4{,}9033} + \frac{0{,}25}{1000} = 0{,}0001 + 0{,}00025 = 0{,}00035 \mathrel{\widehat{=}} 0{,}035\%\ \text{(rel.)}.$$

Der Fehler der Eichung ist im zweiten Fall also eine Zehnerpotenz kleiner geworden. Die Auswirkung auf die Genauigkeit der Analyse zeigt die folgende Rechnung: Der Fehler einer Eisenbestimmung in Roteisenstein ($p \approx 90\%$ Fe_2O_3, $e \approx 320$ mg, $v \approx 40$ ml) ist

$$\delta p = \frac{0{,}1}{40} + \frac{0{,}5}{320} + \delta f = 0{,}0041 + \delta f.$$

Bei einer Eichung durch Titerstellen wird damit der Gesamtfehler $\delta p = 0{,}81\%$, bei einer Titration mit einer eingewogenen Kaliumdichromatlösung dagegen nur noch $\delta p = 0{,}45\%$.

Bei den physikalisch-chemischen und physikalischen Verfahren mit Eichung muß Gl. 1 noch durch eine empirisch festzustellende Variable $\eta\,(e, x)$ erweitert werden, da zwischen x und e meist kein linearer Zusammenhang besteht. Es wird dann

$$p\,[\%] = \varphi\,(x, e) \cdot \eta\,(x, e) = \varphi'\,(x, e).$$

Je komplizierter die Eichfunktion $\eta\,(x, e)$ ist, um so mehr Eichproben sind zu ihrer eindeutigen Festlegung erforderlich. Da der Meßfehler mit der Zahl der benötigten Eichproben wächst, soll $\eta\,(x, e)$ möglichst einfach sein, am besten ist natürlich eine lineare Beziehung.

Die Meßfehler beim Einstellen lassen sich klein halten, wenn man die Eichlösung durch volumetrische Teilung einer genau eingewogenen Stammlösung bereitet.

3. Anwendung der Fehlerrechnung zur Verfahrensgestaltung

Die Fehlerrechnung erlaubt, aus einer vorgegebenen Toleranz Aussagen über die günstigste Wahl der Meßgrößen zu erhalten. Dazu muß man je nach der Zahl der gesuchten Meßgrößen die entsprechende Zahl von Bestimmungsgleichungen aufstellen.

Beispiel 3. Bei der Bestimmung von FeO in Wolframit ($p \approx 10\%$) durch Titration mit Kaliumdichromat[6] werde ein Meßfehler von relativ $< 0{,}5\%$ gefordert. Bei den weiter oben angegebenen Meßgenauigkeiten lassen sich die Meßgrößen e und v aus folgendem Gleichungssystem berechnen:

$$\delta p = \frac{de}{e} + \frac{dv}{v} + \delta f,$$

$$kv = \frac{p\,e}{100}.$$

Durch Einsetzen der Zahlenwerte erhält man

$$0{,}005 = \frac{0{,}5}{e} + \frac{0{,}1}{v} + 0{,}00035,$$

$$7{,}185\,v = \frac{10\,e}{100}.$$

Daraus folgt

$$e = 1{,}65\ \text{g},$$
$$v = 23\ \text{ml}.$$

Bei indirekten Verfahren (hierzu sind auch die Verfahren mit Rücktitration, Blindwert usw. zu rechnen) ist der Meßfehler stets größer als bei den Direktmethoden. Er wird außerdem noch abhängig von der Art der Probenzusammensetzung. Daher ist es wichtig, die Größe des Meßfehlers für den speziellen Fall zu kennen.

Beispiel 4. Zur Bestimmung von Kalium und Natrium nebeneinander werden zunächst KCl und NaCl gemeinsam ausgewogen. Darauf bestimmt man den Gehalt an Chlorid in diesem Gemisch durch Auswägen als AgCl. Man erhält daraus folgendes Gleichungssystem:

$$x + y = a$$
$$k_1 x + k_2 y = k_3 b$$

x = mg KCl a = Summe der Chloride
y = mg NaCl b = mg AgCl
$k_1\,k_2\,k_3$ = Umrechnungsfaktoren.

Man löst dieses Gleichungssystem allgemein nach x und y auf, differenziert partiell nach a und b und berechnet dann die Relativfehler δp_x und δp_y. Diese ergeben sich aus

$$\delta p_x = \frac{dp_x}{p_x} = \frac{2\,dE}{e} + \frac{2\,(k_2 \cdot dA + k_3 \cdot dB)}{x(k_2 - k_1)},$$

$$\delta p_y = \frac{dp_y}{p_y} = \frac{2\,dE}{e} + \frac{2\,(k_1 \cdot dA + k_3 \cdot dB)}{x(k_2 - k_1)}.$$

Sind KCl und NaCl zu etwa gleichen molaren Anteilen vorhanden, so wird bei $e \approx a \approx 150$ mg $\delta p_x \approx \delta p_y \approx 5\%$ (rel.). Das indirekte Verfahren ist also selbst in diesem günstigsten Fall weniger genau als die direkte Bestimmung. Ist dagegen das Verhältnis von NaCl zu KCl bei gleicher Ein- und Auswaage wie 1:50, so sinkt der

Fehler der Kaliumbestimmung zwar auf relativ 3%, der Fehler der Natriumbestimmung steigt dagegen auf fast 100%. Die Analyse ist dann auf diese Weise nicht mehr durchführbar.

Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, daß man durch Anwenden der Fehlerrechnung Aussagen über die Genauigkeit von Analysen erhalten kann. Darüber hinaus ist es möglich, beim Planen von Analysen aus der gegebenen Toleranzspanne die Analysendaten (Einwaage, Verbrauch an Maßflüssigkeit, Meßgenauigkeit usw.) festzulegen. Will man die Analysenverfahren auf ihre Fehlermöglichkeiten untersuchen oder verbessern, so kann man die Fehler der einzelnen Meßgrößen einander gegenüberstellen und durch Diskussion der Einzelfehler den Gesamtfehler systematisch verkleinern.

Die hier beschriebene Fehlerrechnung ergibt den durch die Meßungenauigkeit verursachten maximalen Fehler. Die im Mittel auftretende Meßungenauigkeit ist kleiner. Fehler, die sich aus chemischen Unzulänglichkeiten heraus ergeben (z. B. Mitfällungserscheinungen), kann man auf diese Weise nicht erfassen.

Literatur

[1] Ayres, G. H.: Analyt. Chemistry **21**, 652 (1949); vgl. diese Z. **131**, 358 (1950). — [2] Chayes, F.: Amer. Mineralogist **38**, 784 (1953). — [3] Dodd, A. H.: Chem. and Ind. **1951**, 113. — [4] Jakowlew, K. P.: Auswertung von Meßergebnissen (Übersetzung aus dem Russischen) VEB Verlag Technik 1952. — [5] Jander, G., u. K. F. Jahr: Maßanalyse. Verlag W. de Gruyter 1948. — [6] Kallmann, S.: Analyt. Chemistry **27**, 1433 (1955); vgl. diese Z. **153**, 126 (1956). — [7] Körner, K. F.: diese Z. **138**, 111 (1953). — [8] Küster, P. W., A. Thiel u. K. Fischbeck: Logarithmische Rechentafeln. Verlag W. de Gruyter. — [9] Zoellner, H.: Ber. dtsch. keram. Ges. e. V. Ver. dtsch. Emailfachleute e. V. **28**, 492 (1951).

Dr. K. Doerffel, Leipzig S 3, Karl-Liebknecht-Str. 74

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden Apparate und Reagentien

Literatur. G. Gorbach, *Mikrochemisches Praktikum* (Anleitung für die chemische Laboratoriumspraxis. Hrsg. von H. Mayer-Kaupp. Bd. VII.) 123 Seiten mit 72 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1956. Preis 15,— DM.

Das vorliegende Bändchen kann wegen seiner anschaulichen Darstellung mikrochemischer Arbeitsmethodik und der vielseitigen Auswahl der angeführten Übungsbeispiele als Einführung in die Mikrochemie sehr empfohlen werden.

Der Verf. erläutert zuerst die von ihm entwickelte Torsions-Mikrowaage und die mikrochemische Wägetechnik. Es folgt eine ausführliche, mit Abbildungen illustrierte Beschreibung der gebräuchlichsten mikrochemischen Arbeitsgeräte. Die

sich anschließenden Kapitel über qualitative, präparative und quantitative Mikrochemie bringen eine Reihe von besonders ausgewählten Beispielen aus verschiedenen Arbeitsgebieten der Chemie. Mikrochemische Bestimmungsmethoden physikalischer Konstanten werden aufgezeigt bei der Bestimmung des Schmelz- und Siedepunktes, des Molekulargewichtes und des spez. Gewichtes. Ein Abschnitt über mikrochemische Methodik zur Anreicherung von Spurenelementen in der Spektralanalyse und ein Literaturnachweis beschließen das Buch, das sich bereits als Grundlage von Übungskursen bewährt hat.

R. Fresenius

Ch. D. Hodgman, R. C. Weast und S. M. Selby, *Handbook of Chemistry and Physics. A Ready-reference Book of Chemical and Physical Data.* 37. Aufl. Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio, 1955. Preis: 53,— DM.

Das „Handbook of Chemistry and Physics" ist ein etwa 3000 Seiten umfassendes Tabellenwerk für Chemie und Physik, eingeteilt in die Kapitel: 1. Mathematische Tabellen, S. 1—333, 2. Eigenschaften und physikalische Konstanten, S. 353—1500, 3. allgemeine chemische Tabellen, S. 1541—2028, 4. Wärme, Feuchtigkeitsmessung, Schall, Elektrizität und Magnetismus, Licht, S. 2059—2764, 5. Verschiedenes, S. 2787—3116. Die fehlenden Seiten zwischen den Kapiteln sind für Verbesserungen in Neuauflagen vorgesehen. Ein 40 Seiten langes, übersichtliches, alphabetisch angeordnetes Sachverzeichnis am Ende erleichtert das Aufsuchen wesentlich. Die Tabellen werden in Neuauflagen, die fast jährlich erscheinen, möglichst dem neuesten Stand der Wissenschaft angeglichen. In der 37. Auflage sind außerdem einige Kapitel — über 100 Seiten — völlig neu aufgenommen. Dazu gehören: Oxydationspotentiale, Formeln zur Berechnung von Titrationsdaten, Ionisationspotentiale, Viskositätsfaktoren, Dielektrizitätskonstanten von Wasser, Dipolmomente, Aktivitätskoeffizienten, Kristallionenradien der Elemente und erlaubte Trägerkapazitäten von Leitern. Dadurch hat das Buch als wertvolles Nachschlagewerk noch gewonnen.

H. Fromherz, *Physikalisch-chemisches Rechnen in Wissenschaft und Technik.* XII. 316 Seiten mit 40 Abbildungen. Verlag Chemie, GmbH. Weinheim/Bergstraße, 1956, Preis Ganzl. 32,50 DM.

Das Buch hat den Zweck, die Anwendungsmöglichkeiten der physikalischen Chemie in Wissenschaft und Technik an Hand von Beispielen zu erläutern. Der Studierende der Naturwissenschaften soll es zur Einübung der physikalischen Chemie und ihrer Rechenmethoden gebrauchen. Den in Technik und Wissenschaft arbeitenden Chemotechnikern und Akademikern soll es als Gebrauchsanweisung bzw. Nachschlage- und Kontrollbuch für immer wiederkehrende typische Rechenverfahren der physikalischen Chemie dienen. Das Buch ist in einzelne Gebiete der physikalischen Chemie eingeteilt. Am Beginn jedes dieser 14 Kapitel sind die für die Beantwortung der Aufgaben erforderlichen Formeln nummeriert aufgeführt. Die Anzahl und Auswahl der gestellten Aufgaben richtet sich nicht nach dem Umfang der betreffenden Kapitel in Lehrbüchern der physikalischen Chemie, sondern nach der Vielfältigkeit der Verwendung in Wissenschaft und Technik. Jede einzelne Aufgabe wird so ausführlich und klar durchgesprochen, daß i. a. zum Verständnis kein Nachschlagen in anderen Kapiteln erforderlich ist. Die Ausdrucksweise der Benennungen und Maßeinheiten ist nicht ganz einheitlich, wohl aber die Formelsprache, die sich den internationalen Gepflogenheiten anpaßt. Die Aufgaben sind durch Bezeichnung mit Sternchen (*), Kreis (o) oder ohne Kennzeichen in 3 Gruppen geteilt: 1. Übungsbeispiele, 2. immer wiederkehrende typische Rechenbeispiele und 3. schwierigere Aufgaben. Das letzte Kapitel bringt als Tabellen die verwendeten Formelzeichen und ihre Erklärung, Konstanten und Umrechnungsfaktoren, das Periodische System und eine Energieumrechnungstabelle. Das Werk kann bestens empfohlen werden.

Hildegard Pluskal

G.-O. Müller: *Grundlagen der Stöchiometrie*. VIII, 303 Seiten mit 20 Abbildungen. S. Hirzel Verlag, Leipzig 1955. Preis Gzln. 10.— DM.

In dem vorliegenden Buch sind zahlreiche Aufgaben aus den Gebieten der analytischen und physikalischen Chemie zusammengestellt. Da jedes Kapitel durch genaue Anweisungen zur Lösung der in ihm enthaltenen Aufgaben eingeleitet wird, dürfte das Buch in der Hand des Studierenden der Chemie von großem Nutzen sein.

S. Wehrli: *Kleines Lehrbuch der Stöchiometrie mit Aufgabensammlung*. 72 Seiten. Rascher-Verlag Zürich, 1955. Preis 4,75 DM.

In gedrängter Folge findet der Leser Anleitungen zur Aufstellung von Reaktionsgleichungen sowie Aufgaben aus den Gebieten der Volumetrie. Auf diese Weise wird dem Chemotechniker und Laboranten die Gelegenheit geboten, sich mit Rechenaufgaben aus jenen Gebieten zu beschäftigen.

W. Schulze: *Allgemeine und physikalische Chemie*. II. Teil. 4. neu bearbeitete Aufl. 175 Seiten mit 37 Abbildungen. Sammlung Göschen, Bd. 698 698a. Verlag Walter de Gruyter & Co, Berlin 1956. Preis geh. 2,40 DM.

In dem zweiten Teil[1] gibt der Verfasser in gedrängter Folge einen Einblick in das Gebiet der Einstoff- und Mehrstoffsysteme sowie eine Einführung in die Elektrochemie, die Kinetik und den Atombau. Das Bändchen ist dem Studierenden der Chemie vor dem Diplom-Examen wärmstens zu empfehlen[1].

P. van Rysselberghe: *Electrochemical Affinity Studies in Electrochemical Thermodynamics and Kinetics*. 109 Seiten mit 10 Abbildungen. Nr. 1237 der „Actualités scientifiques et industrielles". Verlag Hermann & Cie., Paris 1955. Preis geh. frs. 1200,—.

Der Verfasser entwickelt mit Hilfe der Überlegungen aus der chemischen Thermodynamik und Kinetik seine Theorie der elektrochemischen Affinität.

W. H. Westphal: *Physik*. 18. und 19. Auflage. XII, 745 Seiten mit 649 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1956. Preis geb. 38.— DM.

In Anlehnung an die 14. und 15. Auflage[2] sind einige Kapitel des ausgezeichneten Werkes, insbesondere diejenigen der Dimensions- und Einheitensysteme, neu bearbeitet worden. Das Buch sollte in keiner naturwissenschaftlichen Bibliothek fehlen.

O. Fuchs

Spektralanalyse. T. F. Borovik-Romanova[3] empfiehlt folgendes Verfahren zur Einführung der Probe in den Lichtbogen beim Arbeiten mit dem aktivierten Wechselstrombogen. Man bringt in die Vertiefung der unteren Kohleelektrode eine (gegenüber der Einwaage) $1^1/_2$—2fache Menge Kohlepulver, darauf wird die Probe eingefüllt und diese mit ein wenig Kohlepulver bedeckt. Ein Abspringen des Regulus am Schluß der Verdampfung wird dadurch verhütet und die Verdampfung der Probe erfolgt gleichmäßig. Man kann auf diese Art Alumosilicate mit einer Stromstärke von 6—8 Amp. im aktivierten Wechselstrombogen analysieren. Bestimmungen von Lithium, Rubidium und Caesium in Silicatgesteinen und Mineralen wurden mit einem relativen Fehler von $\pm$ 6—$10^0/_0$ durchgeführt.

A. v. Wilpert

---

[1] I. Teil vgl. diese Z. **151**, 278 (1956).

[2] Vgl. diese Z. **131**, 429 (1950).

[3] Ž. anal. Chim. **11**, 634—635 (1956) [Russisch] (mit engl. Zusammenfassung). Vernadsky-Inst., Akad. Wiss., Moskau.

Der zeitliche Auf- und Abbau der Lichtemission einzelner Linien im Funken und Wechselstrombogen und deren Bedeutung für die Spektralanalyse wird von H. Feldkirchner und H. Krempl[1] untersucht. In einem elektrischen Hochspannungskreis, der zwar gleichgerichtet ist, aber in seiner Entladungsform im wesentlichen den üblichen spektrochemischen Anregungsgeräten entspricht, werden oscillographische Messungen des Entladungsstromes, der Brennspannung und des zeitlichen Intensitätsverlaufs verschiedener Spektrallinien durchgeführt. Für die letztgenannte Aufgabe dient ein Sekundärelektronenvervielfacher 1P28 hinter dem Austrittsspalt eines Quarzmonochromators, der auf die interessierende Linie eingestellt wird. Die so gewonnenen Spektrooscillogramme zeichnen sich durch ein hohes zeitliches Auflösungsvermögen aus und bestätigen im wesentlichen die Ergebnisse von Deinum und de Boer, Crosswhite und Mitarbeitern, Mandelstam, dem Referenten u. a., daß die Funkenlinien zu Beginn der Entladung erscheinen und rascher wieder abklingen als die Bogenlinien, die später erscheinen und sich länger in der Entladung halten. Die Verff. versuchen, die Beobachtungen im Anschluß an die theoretische Behandlung elektrischer Lichtbögen und Funken durch Weizel und Rompe zu erklären, doch ergeben sich noch erhebliche Schwierigkeiten, die vor allem im Problem des Anregungsmechanismus in den hochfrequenten Entladungen liegen. Die Folgerungen der Verff., für spektroskopische Arbeiten stets nur Linien gleicher „Herkunft", z. B. Atomlinien zu verwenden, weil Bogen- und Funkenlinien einen ganz unterschiedlichen zeitlichen Intensitätsverlauf aufweisen, sollte jeder Spektralanalytiker beherzigen. J. van Calker

Die spektrochemische Analyse mit Hilfe von zeitlich aufgelösten Funkenspektren führen Á. Bardócz und F. Varsányi[2] aus und erreichen dadurch, daß der lästige Untergrund der Funkenspektren die Auswertung nicht beeinträchtigt. Die zeitlich aufgelösten Spektren werden so hergestellt, daß die Lichtquelle mittels eines auf der Achse eines Synchronmotors befestigten Hohlspiegels auf die vor dem Spektrographen befindliche Blende abgebildet und durch letztere der unerwünschte Teil des Bildes abgeblendet wird. Um diesen Effekt zu erreichen, sind mehrere Tausend Entladungen genau auf dieselbe Stelle abzubilden, wozu ein Präzisionsfunkenerzeuger, wie der von Á. Bardócz[3] konstruierte, elektronisch gesteuerte Apparat, nötig ist. Durch Ausschaltung des Untergrundes wird die Analysengenauigkeit bedeutend erhöht. J. Plank

E. Je. Vajnštejn und V. V. Korolev[4] berichten über die *spektralanalytische Bestimmung von Natrium und Kalium in Silicatgesteinen* (Tonen und Granitoiden) im Wechselstrom-Kohlebogen (Schema Sventickij) von 5 A. Bei nicht zu hohem Alkaligehalt (unter 6—8%) wurden 100 mg Probe mit 50 mg Li_2CO_3 — 100 mg CuO und 150 mg Kohlepulver sorgfältig zerrieben. Es wurden die Schwärzungen der Kalium-Linien 7664,9 und 7696,98 A, sowie der Natrium-Linien 8194,81 und 8183,27 A mit der Li-Linie 8126,5 Å verglichen. Bei hohem Alkaligehalt wurden statt der Schwärzungen die Linienbreiten (in A) gemessen und die entsprechenden Kurven gezeichnet, wobei bei mittlerem (6—8%) Alkaligehalt die zugemischte Menge Li_2CO_3 14,5, bei höherem jedoch nur 4,3% betrug. — Es ergab sich, daß die mittleren arithmetischen Fehler bei Na 4—5, bei K 5—6% betrugen, wobei starke Veränderungen im Gesamtgehalt der Proben keinen merkbaren Einfluß auf

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **27**, 621—627 (1956). Techn. Hochsch. München.

[2] Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 245—246 (1956) [Ungarisch]. (Mit deutscher Zusammenfassung.) Zentralforsch. Inst. Physik, Budapest.

[3] Spectrochim. Acta **7**, 307 (1955).

[4] Ž. anal. Chim. **11**, 627—633 (1956). [Russisch]. (Mit engl. Zusammenfassung).

die Bestimmungsgenauigkeit ausübten. Ein nachteiliger Einfluß der zu bestimmenden Elemente aufeinander war gleichermaßen nicht zu beobachten. Einzig bei höherem K-Gehalt wurden die erhaltenen Mengen für Na weniger genau gefunden, wenn den Vergleichsproben K als K_2SO_4 zugemischt wurde. — Das ausgearbeitete Verfahren stimmte in seinen Ergebnissen bis auf 7—9% mit jenen der chemischen Analysen überein. A. v. Wilpert

Säulenchromatographie. S. G. Mokrušin[1] weist darauf hin, daß die relative Bewegung der Phasen gegeneinander das wichtigste Merkmal für die Chromatographie ist. Wandert nämlich das dispergierte Sorbens durch die Schicht einer flüssigen oder gasförmigen Mischung, so wird die Chromatographie nach Tswett umgekehrt. Je nach dem Aggregatzustand des Sorbenses ergeben sich drei Variationen der Chromatographie: 1. Suspensionschromatographie (feste Teilchen des Sorbens fallen oder steigen durch flüssige oder gasförmige Mischungen), 2. Emulsionschromatographie (einzelne Tropfen des Sorbens bewegen sich durch die Mischung) und 3. Schaumchromatographie (Gasblasen wandern durch flüssige Mischung). Alle Variationen der Chromatographie lassen sich demnach in zwei Gruppen einordnen: 1. flüssige oder gasförmige Mischungen wandern durch das Sorbens (klassische Methode von Tswett). 2. Das Sorbens fällt oder steigt durch flüssige oder gasförmige Mischungen (umgekehrte Methode).

G. C. Riggle und L. R. Crisp[2] wenden einen neuen vielseitigen *Tropfenzähler zur Fraktionskontrolle* in der Chromatographie in Verbindung mit handelsüblichen Fraktionssammlern an. Schalt- und Ansichtsskizze des Gerätes werden mitgeteilt. Die verwendete Photozelle erfordert nur eine geringe Beleuchtungsstärke; da zwischen Lichtquelle und Photozelle kein Linsensystem eingebaut ist, wird keine sorgfältige Justierung nötig. Vorgesehene Heizungen im Zählmechanismus erlauben auch die Verwendung in Kühlräumen. D. Jentzsch

U. Hollstein und B. Cazemier[3] haben einen *Fraktionssammler* konstruiert, der es gestattet, ohne Rücksicht auf die verschiedenen Fließgeschwindigkeiten der Elutionsflüssigkeiten konstante Volumen aufzufangen. Das gewünschte Volumen (1—20 ml) wird in Überlaufgefäßen verschiedener Größe abgemessen. Die Apparatur läuft vollautomatisch und wird elektromagnetisch gesteuert. Genaue Konstruktionsangaben sind der Originalarbeit zu entnehmen. K. Machner

Verwendung von Kunststoffrohren in der Chromatographie. H. G. Vevers und N. Millott[4] beschreiben die Schwierigkeiten, die bei chromatographischen Auftrennungen durch die Vielzahl der Fraktionen bei verhältnismäßig langen Elutionszeiten auftreten. Mit Erfolg wird schließlich an Stelle der üblichen Glassäule eine solche aus durchsichtigem Polyvinylchlorid verwendet. Während der Elutionszeit reagiert der Kunststoff nicht mit den als Lösungsmitteln gebrauchten organischen Flüssigkeiten (Leichtpetroleum, Diäthyläther, Äthanol und Methanol). Der Hauptvorteil dieser Säule liegt in der Möglichkeit, einzelne Zonen leicht und schnell mit einem Rasiermesser herausschneiden zu können. Weiterhin kann beim Einfüllen des Adsorbenses das Rohr kräftig geklopft werden. Unter Verwendung solcher Säulen konnten 8 Carotinoide des Sternfisches „Marthasterias glacialis" isoliert werden.

[1] Nature (London) **178**, 1244—1245 (1956). Urals Polytechn. Inst. Sverdlovsk.

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1799—1800 (1956). Dptm. of Health, Education, and Welfare, National Institutes of Health, Bethesda 14, Md (USA).

[3] Chem. Weekbl. **1956**, 853 [Holländisch]. Gemeente Univ., Amsterdam.

[4] Nature (London) **178**, 1132 (1956). Zoolog. Soc. London und Bedford Coll., London, N. W. 1.

Celluloseacetat in der Chromatographie. Unter Bezugnahme auf Arbeiten anderer Autoren teilt G. M. Gray[1] *verschiedene Lösungsmittel* mit, die sich zusammen mit teilweise *acetylierter Cellulose* (*Filterpapier*) zur Anwendung in der mit Phasenumkehr verbundenen Chromatographie als stationäre bzw. bewegliche Phase eignen. In die erste Gruppe gehören: *Methanol, Äthanol, Propylenglykol, Diäthylenglykol, Diäthylenglykolmonoäthyläther* (*Carbitol*), *Cyclohexanol, Chloroform, Chlorbenzol, Triäthanolamin, Trimethylenglykol*; in der zweiten finden sich: *Petroläther, Diäthyläther, Isopropyläther, Dimethoxymethan, Hexan, Diäthylketon, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachloräthylen, Äthylbenzoat* und ggf. *Wasser*. Es wird auf die erfolgreiche Anwendung dieser Arbeitsweise in der Fettchemie hingewiesen. Als Celluloseacetat wurde ein Handelsprodukt (CRIFS) mit einem Acetylwert von 52,5 –53,5 Gew.% in Pulverform (50 mesh) verwendet. D. Jentzsch

Papierchromatographie. H.-H. Stroh[2] berichtet über Untersuchungen über den *Gehalt an nicht auswaschbaren N-Substanzen in Papiersorten für die Papierchromatographie*. Ein Vergleich ergibt, daß die Papiere Whatman Nr. 4, Sch. u. Sch. 2043a bzw. 2043b und Elphor in der gleichen Reihenfolge 14—20, 12—15, 10—17 und 53 –57 mg N je 100 g enthalten, daß sich bei Waschen mit Wasser über 48 Std nur beim Elphor der N-Gehalt wesentlich erniedrigen läßt, bei Verwenden 0,5 n Natronlauge am ausgeprägtesten: der N-Gehalt im Elphorpapier sinkt dann auf rund 25% des ursprünglichen ab, während diese Elution bei den übrigen Papieren fast ohne Einfluß bleibt. Entsprechende Untersuchungen sind auch für weitere Lösungen und Eluiermittelkombinationen mitgeteilt. Die gelösten N-Verbindungen bestehen aus peptidähnlichen Substanzen, die nicht auswaschbaren stellen wahrscheinlich Proteine dar.

F. Micheel und P. Albers[3] berichten über Verbesserungen der *Chromatographie mit Celluloseester-Papier*, die sich vor allem auf die Herstellung solcher Papiere erstrecken. Folgende *Arbeitsvorschriften* werden angegeben: *Benzoyl-cellulose-Papier*. Das Papier (Whatman Nr. 1) wird ohne Vorbehandlung in ein Gemisch aus Benzoesäureanhydrid und Pyridin (1 : 5) eingelegt und entsprechend früheren Angaben[4] 8 Std auf 95° C erhitzt. Das nach der gleichen früheren Vorschrift aufgearbeitete Papier enthält dann 8% Benzoyl und ist besonders geeignet zur chromatographischen *Trennung von o- und m-Kresol*. — *Palmitoyl-cellulose-Papier*. 3 Streifen Papier (4 cm breit) werden $^1/_2$ Std in einem frischen Gemisch aus 15 ml Palmitoylchlorid, 25 ml Chloroform und 45 ml absolut. Pyridin auf dem Dampfbad erhitzt. Dann wird mit heißem Aceton und Methanol gewaschen und getrocknet. Das Papier enthält 5% Palmitoylreste. Höhere Gehalte machen das Papier zu hydrophob. Auf Palmitoyl-cellulose-Papier lassen sich *Fettsäuren* trennen, *die sich nur um 1 C-Atom unterscheiden*. — *Phthalyl-cellulose-Papier* wird nach der verbesserten Vorschrift erhalten, wenn das Papier ohne Vorbehandlung mit Benzolsulfonsäure 3 Std bei Raumtemperatur mit einem Gemisch aus Phthalsäureanhydrid und Pyridin im Verhältnis 3 : 13 behandelt wird (8,5% Phthaloylgehalt, entspr. $3^1/_2$% Carboxylgruppen). Es wird mit 0,5 n Schwefelsäure kurz nachgewaschen. — *Diacetyl-D-tartryl-cellulose-Papier* wird durch Einlegen des Papiers in ein Gemisch von O,O-Diacetyl-D-weinsäureanhydrid und Dimethylformamid 1 : 5 und Erhitzen auf 90° C während 1 Std erhalten. Auch hier wird am besten mit 0,5 n Schwefelsäure nachgewaschen (Kationenaustauscher-Papier mit 7% Diacetylweinsäureresten entspr. 1,5% Carboxylgruppen). *Chloracetyl-cellulose-Papier* wird am einfachsten

[1] Chem. and Ind. **1957**, 18. Lister Inst. of Preventive Med., London, S. W. 1.
[2] Pharmazie **11**, 473—475 (1956). Humboldt-Univ. Berlin.
[3] Chem. Ber. **89**, 140—146 (1956). Univ. Münster.
[4] Micheel, F., und P. Albers: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **1954**, 489.

hergestellt, indem das Papier ohne Vorbehandlung 10 Std in einem Gemisch von Chloracetanhydrid und Dimethylformamid 1 : 5 auf 80° C erwärmt wird. Aus diesem Papier (2—6% Chlorgehalt) kann *Diäthylamino-acetyl-cellulose-Papier* gewonnen werden durch Erhitzen auf 80° C während 1 Std in 20%iger Lösung von trockenem Diäthylamin in Toluol. Zur Herstellung des entspr. *Triäthylamino-Papiers* muß analog mit Triäthylamin 15 Std auf 90° C erhitzt werden. Die Papiere werden mit Wasser nachgewaschen, sie enthalten 1,3—2% Stickstoff. — Neben der Trennung von o- und m-Kresol an Benzoylpapier (mit Butylacetat-Pyridin-Wasser; 1 : 5 : 10) werden *Trennungen von Sexualhormonen* an Acetylpapier, *von Dinitrophenylderivaten von Aminen* (bis C_{17}) an Acetyl- bzw. Benzoylpapier, *von Hydroxamsäuren* an Acetylpapier, *von Fettsäuren* an Benzoyl- und Palmitoylpapier, *von basischen Aminosäuren* an Phthalsäurepapier und am Kationaustauscherpapier beschrieben und bezüglich der erzielbaren Trennung diskutiert. Der R_f-Wert nimmt für Nitroaniline und für Acetylzucker mit steigender Veresterung des Papiers ab. K. Cruse

In Ergänzung zu den theoretischen Ableitungen von A. Jeanes und Mitarb.[1] geben H. C. Chakrabortty und D. P. Burma[2] einige einfache Bedingungen für den *durch Mehrfachentwicklung erreichbaren Trenneffekt zweier Substanzen* beim Chromatographieren auf Papierstreifen oder Rundfiltern an. Bei 2 Substanzen mit den R_f-Werten R_{f_1} und R_{f_2} ergibt sich nach zweifacher Entwicklung auf Papierstreifen die Beziehung: $(d_2' - d_1') - (d_2 - d_1) = (d_2 - d)_1 [1 - (R_{f_1} + R_{f_2})]$, wobei d_1 und d_2 (bzw. d_1' und d_2') die vom Startpunkt aus zurückgelegten Entfernungen der beiden Substanzen nach der ersten (bzw. zweiten) Entwicklung bedeuten. Da $d_2 > d_1$ ist, nimmt hiernach der Trenneffekt während der 2. Entwicklung zu, wenn $(R_{f_1} + R_{f_2}) < 1$, er nimmt ab, wenn $(R_{f_1} + R_{f_2}) > 1$ und er bleibt, wenn $(R_{f_1} + R_{f_2}) = 1$ ist. Bei der Gleichung für die Rundfilterchromatographie tritt an Stelle von R_{f_1} bzw. R_{f_2} } d_1/D bzw. } d_2/D (D bedeutet die Wanderung der Lösungsmittelfront vom Startpunkt), wodurch ihre Gültigkeit erhalten bleibt.—Diese Beziehungen werden durch Versuche mit 0,5%igen Lösungen von 8 *Aminosäuren* (*Asparagin-, Glutaminsäure, Serin, Glycin, Alanin, Threonin, Valin und Prolin*) geprüft. Je 5—10 µl der Lösungen werden 7 cm vom Rand entfernt auf Whatman-Papier Nr. 1 aufgetragen und absteigend chromatographiert. Als Lösungsmittel dienen wassergesättigtes Phenol und eine Butanol-Essigsäure-Wassermischung (4 : 1 : 1). — Zur Rundfilterchromatographie wird das gleiche Papier (Durchmesser 28 cm) verwendet. Nach jeder Entwicklung und Trocknung wird zur Bestimmung der R_f-Werte je ein schmaler Streifen axial herausgeschnitten (Winkel zwischen den 4 Streifen jeweils 90°) und zum Besprühen und Auswerten verwendet. Das Rundfilter wird mit einem Faden wieder zusammengefügt und erneut entwickelt. Die Ergebnisse sind tabellarisch erfaßt. Sie bestätigen die theoretischen Ausführungen, bleiben jedoch zum Teil hinter den Erwartungen zurück. Das hat seine Ursache in der Abhängigkeit der R_f-Werte von anderen Faktoren, von denen dem Abstand zwischen Startpunkt und Lösungsmitteltrog bei der Mehrfachentwicklung die größte Bedeutung zukommt. Die R_f-Werte der Asparaginsäure, des Serins, Threonins, Alanins und Valins bei der Entwicklung mit wassergesättigtem Phenol (bzw. dem Butanol-Essigsäure-Wassergemisch) nehmen mit zunehmender Entfernung (1 bis 9 cm) zwischen diesen beiden Punkten ab. Glycin und Serin können mit keinem der beiden Lösungsmittel auch nach vierfacher Entwicklung getrennt werden. Die Mehrfachentwicklung ist wegen der verbesserten Trenneffekte besonders für die Anwendung in der Rundfilterchromatographie geeignet.

[1] Jeanes, A., C. S. Wise und R. J. Dimler: Analyt. Chemistry **23**, 415 (1951); vgl. diese Z. **136**, 142 (1952).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 451—456 (1956). Bose Res. Inst. Calcutta.

F. Franks[1, 2] schlägt ein Verfahren der *Papierchromatographie mit kontinuierlich geänderter Lösungsmittelzusammensetzung* vor, das der „Gradient Elutionsmethode" in der Säulenchromatographie entspricht. Das Verfahren ermöglicht die Trennung sonst schwer zu unterscheidender Stoffe, z. B. der höheren Fettsäuren[1] oder oberflächenaktiver Stoffe[2]. Der verwendete Apparat ist in Abb. 1 wiedergegeben. Zwischen den Glasplatten *A* (50×20×1 cm, bei der Zirkularchromatographie 25×25×1 cm) liegt das Filtrierpapier, das durch das Loch in der unteren Glasplatte mit dem Lösungsmittel in *B* in Verbindung steht. Das Vorratsgefäß *E* enthält das konz. Lösungsmittel, das von hier durch das Rohr *D* mit konstantem Flüssigkeitsniveau und die Capillare *C* nach *B* fließen kann. Die Strömungsgeschwindigkeit kann durch Verstellen des Überlaufes *F* reguliert werden. Der Magnetrührer *G* sorgt für das Durchmischen der Flüssigkeiten. Eine einfache mathematische Überlegung zeigt, daß die Konzentration der Lösung in *B* mit der Zeit nach einer Exponentialfunktion zunimmt [$c_t = c_o e^{-vt/v}$, c_o und c_t sind die Anfangskonzentration und die Konzentration zur Zeit t (Sekunden), V ist das konstante Flüssigkeitsvolumen in *B*, v das konstante Zuflußvolumen je Sekunde]. — Zur *Trennung der Fettsäuren*[1] wird das Whatman-Papier Nr. 1 mit einer 10%igen Lösung von flüssigem Paraffin in Benzol getränkt[3]. Nach dem Trocknen wird die zu untersuchende Probe als 1%ige Lösung in Methanol auf das Papier aufgetragen. *B* wird mit 50%iger Essigsäure, *E* mit Eisessig gefüllt, die Zuflußgeschwindigkeit wird einreguliert (z. B. auf 30 ml/Std), dann chromatographiert man, bis die Lösungsmittelfront 15—20 cm zurückgelegt hat. Danach wird das Papier getrocknet und die Zonen der Fettsäuren werden mit ammoniakalischer Silberlösung[3] sichtbar gemacht. Bei einer Wanderung der Lösungsfront von 13 cm ergeben sich für verschiedene Fettsäuren nachfolgend wiedergegebene Wegweiten in Zentimeter: *Stearin-* 1,7, *Palmitin-* 2,7, *Myristin-* 4,3, *Laurin-* 6,0 und *Caprinsäure* 7,7 cm. Die relativ kurze Wanderung der einzelnen Komponenten kommt der kompakten Form der Flecke zugute, ohne dabei einen schlechten Trenneffekt zu geben. Außerdem wird die Trennung von Gemischen ungesättigter (Olein- und Linolensäure) und gesättigter Säuren beschrieben. Die ungesättigten Säuren lassen sich von den gesättigten nicht trennen. Man chromatographiert zunächst das Originalgemisch, die Säuren werden dann oxydiert, worauf man ein zweites Chromatogramm aufnimmt. Durch Vergleich der beiden Chromatogramme kann festgestellt werden, ob und gegebenenfalls welche ungesättigte Säuren vorhanden sind.

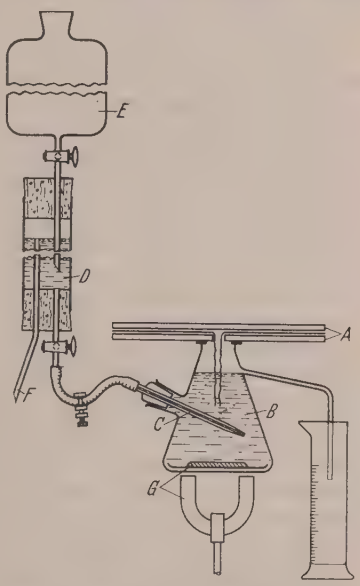

Abb. 1. Apparatur zur Papierchromatographie mit kontinuierlich geänderter Lösungsmittelzusammensetzung nach Franks

[1] Analyst **81**, 384—390 (1956). British Launderers' Res. Assoc. London N.W. 4.
[2] Analyst **81**, 390—393 (1956).
[3] Spiteri, J.: Bull.Soc.Chim.biol. **33**, 1355 (1954); vgl.auch diese Z. **139**, 212 (1953).

Bei der Untersuchung der oberflächenaktiven Stoffe[1] wird das Papier (Whatman Nr. 1) durch eine 2%ige Lösung von Cetylalkohol in Aceton gezogen und dann bei Raumtemperatur getrocknet. Von der zu untersuchenden Probe (Mischung oberflächenaktiver Stoffe oder handelsüblicher Waschmittel) trägt man eine bis zu 200 μg Alkylsulfat enthaltende Menge auf das Papier auf. Als mobile Phase dient zu Beginn 50%iges wäßriges Äthanol, das durch 30 min langes Erhitzen mit überschüssigem Cetylalkohol am Rückflußkühler mit der stationären Phase gesättigt wird. Nach dem Abkühlen und Stehen über Nacht wird filtriert. Die Sättigung mit der stationären Phase ist für den glatten Verlauf der Chromatographie von ausschlaggebender Bedeutung. Die Gefäße *E* und *D* werden mit Wasser gefüllt, das man mit der Geschwindigkeit von etwa 20 ml/Std durch *B* fließen läßt. Infolge der Verdünnung scheiden sich in *B* allmählich Flocken von Cetylalkohol ab, die aber durch den Überlauf abfließen und nicht stören. Die Temperatur muß während der Chromatographie möglichst konstant gehalten werden. Man läßt das Chromatogramm laufen, bis die Lösungsmittelfront 15—20 cm (bei der Rundfilterchromatographie 10—15 cm) zurückgelegt hat, mißt das übergelaufene Flüssigkeitsvolumen und notiert die Zeit. Das Papier wird getrocknet, zur Entwicklung der Flecken einige Minuten lang in 0,5%ige wäßrige Kupferacetatlösung getaucht, mit Wasser gewaschen, bei 100° C getrocknet, mehrere Minuten lang in 0,1%ige wäßrige Rhodamin B-Lösung getaucht, wieder mit Wasser gewaschen und bei 100° C getrocknet. Dann beobachtet man im UV-Licht, wobei die Zonen purpurfarben auf stark fluorescierendem, rosa oder orangefarbenem Untergrund erscheinen. — Chromatogramme des *Waschmittels „Teepol"* zeigen auf diese Art 7 scharf getrennte Zonen, deren Zugehörigkeit nicht näher untersucht wurde. Ähnliche charakteristische Chromatogramme geben *Gemische von n-Alkylsulfaten* mit *Santomerse Nr. 1*, einem Alkylarylsulfonat, und mit kationischen Verbindungen wie z. B. *Cetylpyridininumchlorid*. Wenn ausschließlich Wasser als mobile Phase Verwendung findet, wandern nur Sulfonate, während Sulfate zurückbleiben. Alle anorganischen Salze werden durch den Wassergehalt der mobilen Phase weggewaschen, während nicht oberflächenaktive organische Substanzen durch die stationäre Phase zurückgehalten werden. — Die Methode wird zur Betriebskontrolle empfohlen. Auch quantitative Bestimmungen sind nach Veraschen der zuvor mit Kupferacetat behandelten Papiere durch Ermittlung des Kupfergehaltes möglich.

Über eine UV-Abtastkamera für die Papierchromatographie berichten N. A. Drake, W. J. Haines, R. E. Knauff und E. D. Nielson[2] Einzelheiten. Der lichtdichte Kamerakasten enthält in der Reihenfolge von unten nach oben eine 15-Watt-UV-Lampe, eine justierbare Blende, ein Filterglas (Corning Filter Nr. 9863, Durchlässigkeitsgebiet von 230—420 mμ, Maximum bei 320 mμ, 50% Durchlässigkeit von 250—390 mμ), einen Fluorescenzschirm und eine Platte zum Andrücken der Chromatogramme. Für den Fluorescenzschirm wird der Zinksilicatphosphor Nr. 609 von Du Pont (maximale Aktivierung bei 254 mμ) und als Lösungsmittel dafür Polyvinylalkohol Elvanol 71—24 (Du Pont) verwendet. Zur Anwendung auf angefärbte Flecke im sichtbaren Spektralgebiet kann an Stelle der UV-Lampe eine 15-Watt-Fluorescenzlampe und eine Glasplatte für das Filterglas eingesetzt werden. — Chromatogramme mit Substanzen, die im UV absorbieren, werden direkt unter den Fluorescenzschirm auf das Filterglas gelegt. An den Stellen der absorbierenden Substanzen wird keine Fluorescenz erregt, so daß diese Flecken als dunkle Schatten erscheinen, die bei photographischer Aufnahme als weiße Flecken sichtbar werden (Kodagraph-Contact-Standard-

[1] Franke, F.: Analyst 81, 390—393 (1956).

[2] Analyt. Chemistry 28, 2036—2038 (1956). The Upjohn Co., Kalamazoo, Mich.

Papier). Längere Beobachtungen sollten wegen der möglichen Zersetzungen vermieden werden. Bleistiftbeschriftungen auf dem Chromatogramm können mit photographiert werden. — Als Beleg, wie sich Aufnahmen eines Chromatogrammes im UV und sichtbaren Spektralgebiet ergänzen können, werden in einer Abbildung die *Trennungen verschiedener Steroide* gezeigt. Bei Aufnahmen im sichtbaren Spektralgebiet ist häufig eine Vorbehandlung nach dem Chromatographieren notwendig, um die Transparenz des Papieres zu erhöhen und die Farbentwicklung stabil zu halten. Zur Farbentwicklung zugesetztes überschüssiges Tetrazoliumreagens und Alkali werden z. B. mit Wasser ausgewaschen und anschließend wird das Papier mit 50 Vol.-%igem wäßrigem Propylenglykol befeuchtet. D. Jentzsch

I. Jakubec und M. Zahradníček[1] empfehlen für quantitative Bestimmungen in den Eluaten von Papierchromatogrammen die Anwendung von 2 Vergleichsstandards, wodurch 2—3mal genauere Resultate erzielt werden als bei der üblichen Anwendung nur eines Standards. Das Verfahren mit einem Standard gibt nur dann einwandfreie Resultate, wenn die aus den Papierchromatogrammen ausgeschnittenen Flecken praktisch vollständig eluiert werden, oder wenn bei unvollständiger Elution stets der gleiche relative Teil des Gesamtgehaltes in Lösung gebracht wird; die Gehalte an der zu bestimmenden Substanz im Standard und in der Probe sollen nahezu gleich sein. Diese Bedingungen sind schwer zu erfüllen, daher ist das Verfahren mit einem Standard nur im beschränkten Umfang anwendbar. Bei der neu vorgeschlagenen Methode sollen die beiden Standards möglichst verschiedene Gehalte an der zu bestimmenden Substanz haben, z. B. wird der eine Standard verdünnter, der andere konzentrierter gewählt als die zu untersuchende Lösung. In der verdünnteren Lösung soll der Gehalt nicht so klein sein, daß bei der Bestimmung des nicht eluierten Anteils bedeutende Fehler auftreten. Beim Auftragen konstanter Mengen der Standards darf die Aufnahmefähigkeit des Papiers nicht überschritten werden. Die Gesamtmenge der getrennten Stoffe soll in den Standards und in der Probe ungefähr gleich groß sein. Man chromatographiert die Standardlösungen ebenso wie die Proben und bestimmt in den Eluaten die Mengen des in Lösung gegangenen Stoffes (als Mittel aus 3—4 Parallelversuchen). Die Differenz gegenüber dem bekannten Anfangsgehalt ergibt den Bestimmungsverlust. Zwischen dem Logarithmus dieses Verlustes und dem Logarithmus der eluierten Menge besteht eine lineare Beziehung. An Hand dieses Diagramms kann man aus der Gehaltbestimmung im Eluat der unbekannten Lösung den zugehörigen Verlust ablesen und daraus die ursprünglich vorhandene Stoffmenge berechnen. Wie die Verff. am Beispiel der papierchromatographischen *Bestimmung der Sulfonamide* zeigen, liefert das vorgeschlagene Verfahren viel weniger streuende Werte als die Einstandardmethode. A. Kurtenacker

W. F. Pickering[2] prüft im Zusammenhang mit früheren Untersuchungen[3] den *Einfluß, den die Komplexbildung mit Ammoniak auf die Wanderungsgeschwindigkeit von Metallionen* ausübt. Die Versuche erstrecken sich auf 12 Metallionen (Ag^{+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+} und Zn^{2+}), die auf Whatman Nr. 1 Papier mit verschiedenen Lösungsmitteln aufsteigend chromatographiert werden. Als Lösungsmittel dienen Gemische gleicher Volumina von 50 %igem Äthanol und Ammoniumhydroxydlösung, deren Konzentration zwischen

[1] Chem. Listy **50**, 1459—1465 (1956) [Tschechisch]. Pharm. Fak., Brünn (ČSR).

[2] Anal. chim. Acta. (Amsterdam) **15**, 337—342 (1956). N.S.W. Univ. Technol., Newcastle College, Tighes Hill (Australien).

[3] Pickering, W. F. (und E. B. Jacobs): Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 344 (1953); **12**, 436 (1955); vgl. diese Z. **141**, 454 (1954); **149**, 120 (1956).

10^{-3} und 5 m NH_4OH schwankt; ferner werden angewendet 2 m wäßriges Ammoniumhydroxyd; 2 m Ammoniumhydroxyd in Methanol; 2 m Ammoniumhydroxyd in Äthanol; Butanol oder Pentanol mit 2 m Ammoniumhydroxyd gesättigt. Schließlich wird die Wanderung in 0,1 m Lösungen der einfachen Ionen und der komplexen Ammine von Silber, Kupfer, Cadmium, Quecksilber, Nickel, Kobalt und Zink studiert, wobei die Entwicklungen mit Wasser, Methanol, Äthanol, Butanol und Pentanol vorgenommen werden. Zum Sichtbarmachen der einzelnen Flecken dient Schwefelwasserstoff oder ein anderes geeignetes Reagens. — Während bei der Verwendung von Kaliumcyanid oder ÄDTA als „aktiven" Bestandteilen in einem Lösungsmittel merkliche Änderungen der R_f-Werte eintreten, wenn die Konz. der „aktiven" Komponenten groß genug ist (vgl. Fußnote [3], S. 209), sind solche Erscheinungen bei der Anwendung von Ammoniumhydroxyd nicht zu bemerken. Bei kleinen NH_4OH-Konzentrationen bleiben Cu, Cd, Hg, und Zn infolge Bildung der Metallhydroxyde am Start, eine Wanderung tritt erst bei hohen Konzentrationen an Ammoniumhydroxyd ein. Wenn die NH_4OH-Konzentration gleichgehalten wird, sind die R_f-Werte sehr von der Konzentration des Metallions (0,01 m, 0,1 m und 1 m) abhängig. Zur Deutung dieser Ergebnisse wird angenommen, daß das negativ geladene Papier eine begrenzte Kapazität für die positiven Ionen besitzt. Wird an einem Tüpfelfleck diese Kapazität überschritten, wandern die überschüssigen Ionen mit der Lösungsmittelfront, wobei sie allmählich an neuer Papieroberfläche adsorbiert werden; dabei bilden sich gleichzeitig lange „Schwänze" aus. (Letztere werden dann eingeschränkt, wenn die bewegliche Phase freie Säure enthält, da deren Hydroniumionen bevorzugt adsorbiert werden.) Die R_f-Werte der Ammine sind größer als die der entsprechenden einfachen Ionen. Werden Amminkomplexe direkt aufgetüpfelt und wird die Entwicklung mit einem reinen Lösungsmittel ausgeführt, tritt keine Wanderung ein, da die Komplexe wahrscheinlich durch das Lösungsmittel zersetzt werden (Entzug überschüssigen Ammoniumhydroxydes). Silber- und Nickelionen werden schnell in die entsprechenden Amminkomplexe verwandelt, die Ursache der beobachteten Wanderungen sind. Die R_f-Werte von Silber-, Cadmium-, Nickel- und Zinknitrat in den Lösungsmitteln Wasser, Methyl-, Äthyl-, Butyl-, Amylalkohol (alle gesättigt mit 2 n NH_4OH) nehmen mit zunehmender Konzentration an Metall und zunehmender Polarität des Lösungsmittels zu. Dies ist zu erwarten, da es sich ausschließlich um polare Metallkomplexe handelt. Für unpolare Komplexe würde der umgekehrte Effekt zu beobachten sein. Nur für kleine Mengen Silber gelingt mit Äthanol (5 m an NH_4OH) eine qualitative Trennung von den anderen Ionen.

S. Kertes und M. Lederer[1] setzen frühere[2,3] systematische Untersuchungen über das *Verhalten anorganischer Ionen in der Papierchromatographie* fort und teilen nun für 53 Ionen die R_f-Werte aus 5 verschiedenen *Butanol-Bromwasserstoff-Wassermischungen* mit. In den meisten Fällen bestehen nur geringe Unterschiede in dem Verhalten der Ionen in salzsaurer und bromwasserstoffsaurer Lösung. Nur bei Cu^{II}, Te^{IV}, Pb^{II}, Ga^{III}, In^{III} und Rh^{III} macht sich die stärkere Komplexbildung in HBr-Lösung bemerkbar. Ebenso wie in Butanol-Salzsäure bestehen auch in Butanol-Bromwasserstoffsäure verschiedene Trennungsmöglichkeiten. Als Beispiele sind in der Arbeit angeführt und in Abbildungen veranschaulicht die eindimensionalen *Trennungen von Al, In und Tl bezw. von Ga, In und Tl* mit Lösungsmittelmischung a) und von Zr, Ti, MoO_4 und B_2O_7 für Lösungs-

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 543—547 (1956). Lab. Curie, Paris.

[2] Lederer, M.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) vgl. diese Z. **148**, 130 (1955/56).

[3] De Carvalho, R. G., und M. Lederer: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 437 (1955); vgl. diese Z. **151**, 372 (1956).

mittelmischung b). Durch Verwendung von Lösungsmittelmischung a) und e) in 2 dimensionalen Papierchromatogrammen gelingt es, *Ni, UO_2, Be + Pb, Cu, Bi und Hg bzw. Zr, Sc, Ga, V, Be und In* voneinander zu trennen. — Die Versuche wurden mit 30 × 30 cm großen Bogen Whatman Nr. 1 Papier bei 22° C (± 2°) und mit einer Entwicklungszeit von 16 Std (± 1) durchgeführt. Die 5 Lösungsmittel hatten folgende Zusammensetzung: a) 100 ml Butanol + 10 ml 40%ige Bromwasserstoffsäure + 90 ml Wasser (2 Phasen), b, c, d, e), Butanolfraktion von a) + 10, 20, 40 bzw. 60 ml 40%ige Bromwasserstoffsäure. Die untersuchten anorganischen Salze wurden in die Bromide übergeführt und jeweils 10 ml einer 1%igen Lösung angewendet. Zur Sichtbarmachung der Flecken dienten 16 verschiedene Nachweisreagentien.

Die vollständige Anionenanalyse durch Papierchromatographie beschreiben Z. Tamura und M. Miyazaki[1] im Anschluß an die entsprechende Kationenanalyse[2]. Zur Trennung der verschiedenen Anionen eignen sich folgende Lösungsmittel: Aceton-Wassermischungen im Verhältnis 10 : 1 für Br^-, Cl^-, J^-, SCN^-, ClO_3^-, BrO_3^- und NO_3^-; n-Butanol-Methanol-Wassermischungen (1 : 3 : 1) für F^-, NO_2^-, $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, JO_3^-, AsO_3^{3-}, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ und BO_2^-; sowie mit 2n Salpetersäure gesättigtes Butanol für $C_2O_4^{2-}$, AsO_4^{3-} und PO_4^{3-}. Die Lösungen werden so vorbehandelt, daß sie 0,2—0,5% jedes Anions in Form seines Natriumsalzes und zusätzlich 5% Soda enthalten. 0,005—0,01 ml werden auf Toyo-Filterpapier Nr. 3 aufgetropft und dann absteigend chromatographiert. D. Jentzsch

Zum Nachweis jodhaltiger Substanzen auf Papierchromatogrammen setzen I. Dragúnová und P. Langer[3] dem von C. H. Bowden, N. F. Maclagan und J. H. Wilkinson[4] empfohlenen Cer(IV)-sulfat-Arsenigsäurereagens Ferroin zu. Beim Besprühen des Chromatogramms mit dieser Lösung, die 0,01—0,0066 m an Ferroin sein soll, werden rote Flecken auf blauem Untergrund erhalten. Die Erscheinung ist 48 Std beständig und kann direkt photographiert werden. G. Denk

Radiochemische Analyse. B. Bloom[5] beschreibt eine verbesserte Nutsche mit abnehmbarem Oberteil. Sie unterscheidet sich von den kommerziell erhältlichen Typen durch eine aus 2 Ringen bestehende Aufspanneinrichtung für das Filterpapier (Abb. i. Orig.). Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß das Filter sofort nach dem Trocknen zur Aktivitätsmessung gebracht werden kann. Die Verbesserung ist bisher hauptsächlich für die Herstellung von $Ba^{14}CO_3$ benutzt worden.

R. E. Connally[6] beschreibt kurz die instrumentellen *Methoden der γ-Strahlenspektroskopie*. Ohne auf spezielle Details einzugehen, berichtet er über die Entstehung der Impulse und deren Selektierung, die dazu notwendigen Apparate (Ein- und Multikanalsysteme) und die mögliche Anwendung der γ-Spektroskopie.

S. E. Turner[7] benutzt die Reaktion $T(D, n)\,He$, um schnelle Neutronen zu erzeugen und damit *Silicium* und *Aluminium* zu aktivieren. Aus dem Si entsteht

[1] Jap. Analyst **5**, 566 –570 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zusammenfassung refer.) Univ. Tokyo (Japan).

[2] Jap. Analyst **1**, 117 (1952); **3**, 475 (1954).

[3] Nature (London) **178**, 537 –538 (1956). Akad. Wiss., Bratislava (ČSR).

[4] Biochemic. J. **59**, 93 (1955); vgl. diese Z. **149**, 236 (1956).

[5] Analyt. Chemistry **28**, 1638 (1956). Dptm. Health Educat., Welfare, Bethesda, Md.

[6] Analyt. Chemistry **28**, 1847—1853 (1956). General Electric Co., Hanford Atomic Prod. Op., Richland, Wash. (USA).

[7] Analyt. Chemistry **28**, 1457—1459 (1956). Magnolia Petroleum Co., Dallas, Tex.

^{28}Al mit einer Halbwertszeit von 2,5 min, während für das Al das daraus entstandene ^{24}Na ($T_{1/2}$ = 9,6 min) zur Messung herangezogen wird. Die Bestimmung der Aktivität erfolgt mit einem Gamma-Spektrometer (^{28}Al: 1,78 MeV; ^{24}Na: 1,38 und 2,75 MeV). Bei der Bestimmung von Silicium stören Pr, P und Cr, während bei der Bestimmung von Aluminium, Mg und Fe nicht anwesend sein dürfen. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt mit Hilfe eines gleichzeitig bestrahlten Standards. Die Genauigkeit der Methode beträgt ± 5%, vorausgesetzt daß die zu untersuchende Probe mehr als 0,4 g SiO_2 bzw. 0,5 g Al_2O_3 enthält.

W. H. Langham, W. J. Eversole, F. N. Hayes und T. T. Trujillo[1] berichten über die *Bestimmung von Tritium in Körperflüssigkeiten*. In einem, im Los Alamos-Laboratorium entwickelten schnellen Koinzidenz-Flüssigkeits-Scintillationszähler wurden dazu bei 0–4° C die optisch klaren Körperflüssigkeiten gezählt. Als Scintillationsflüssigkeit wurde p-Dioxan, welches im Liter 7 g 2,5-Diphenyloxazol, 50 g Naphthalin und 50 mg 1,4-Di-[2-(5-phenyloxazolyl)]-benzol enthielt, benutzt. Die absoluten Zählausbeuten betragen je nach dem benutzten Präparat 7—10%. Blutserum muß mit Trichloressigsäure behandelt werden, um störende gelbe Pigmente zu entfernen. Urin kann durch Aktivkohle entfärbt werden. Der Fehler der Methode wird mit 3% angegeben.

F. L. Jackson und H. W. Lampe[2] beschreiben *die direkte Aktivitätsbestimmung in festen und flüssigen, mit Tritium markierten Verbindungen (Fettsäuren, Triglyceriden und Seifen)*. Dazu wird die Verbindung in einem Lösungsmittel gelöst und in ein Meßschälchen (Eisen-Nickelschale mit 2,5 cm ⌀ und etwa 0,7 cm Höhe) eingefüllt und getrocknet. Die Aktivitätsbestimmung erfolgt in einem fensterlosen Geiger-Müller-Zählrohr (Flow-Counter). Diese, auf die beschriebene Art hergestellten Präparate mit unendlich dünner Schicht dürfen maximal eine Dicke von 23 $\mu g/cm^2$ besitzen. Unendlich dicke Präparate (> 0,9 mg/cm^2) werden durch Einwägen von 100 mg der zu untersuchenden Substanz in ein Meßschälchen hergestellt. Um eine gleichmäßige Verteilung zu erzielen, wird ein Stück sehr dünnes Papier in das Schälchen eingelegt. Die Aktivitätsbestimmung, welche wiederum in einem Flow-Counter erfolgt, muß bei etwa 45—50° C erfolgen, da nur im flüssigen Zustand des Präparates reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden. Seifen können deshalb nur in unendlich dünner Schicht gemessen werden. Die Standardabweichungen der Messungen betragen 4 bzw. 6% bei unendlich dicken bzw. dünnen Präparaten. Eine Selbstabsorptionskurve für mit ^{3}H markierten Baumwollöl ist im Original angegeben. Der Wirkungsgrad der Zählanordnung bei Verwendung unendlich dünner Präparate beträgt 50 ± 5%.

Eine schnelle Bestimmungsmethode für ^{137}Cs in Spaltproduktgemischen mit Hilfe von Anionenaustauschern beschreiben J. L. Woodhead, A. J. Fudge und E. N. Jenkins[3]. Sie geben dazu das zu untersuchende Gemisch über einen Anionenaustauscher (Carbonatform), wodurch alle Elemente, welche schwerlösliche Carbonate besitzen, in diese übergeführt und gleichzeitig „abfiltriert" werden. Das Caesium läuft unter den gegebenen Bedingungen (bei einem Anionenaustauscher in der Hydroxyl-Form auch noch das Ce) mit den ersten 2 ml des Eluats ab. Alle anderen Radionuclide, welche die γ-spektroskopische Bestimmung des ^{137}Cs durch die Vermessung der 0,66 MeV-Linie des ^{137} Ba stören könnten (^{95}Zr, ^{95}Nb, ^{140}Ba, ^{140}La, ^{106}Ru und ^{144}Ce) verbleiben im Austauscher. — *Ausführung.* Auf eine etwa 7 cm hoch mit De-Acidite FF in der Carbonatform gefüllten Säule (25 cm × 0,7 cm ⌀)

[1] J. Lab. clin. Med. **47**, 819—825 (1956). Univ. of California, Los Alamos, N. M.

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1735—1737 (1956). Procter & Gamble Co., Cincinnati, Ohio (USA).

[3] Analyst **81**, 570—577 (1956). A. E. R. E., Harwell, Didcot, Berks. (Engld).

wird 1 ml einer mit 5 mg Cs, je 1 mg Ru, Ba und Zr versetzten Spaltproduktlösung (p_H etwa 1, maximale Salzkonzentration 3 m) gegeben. Man eluiert mit destilliertem Wasser (Geschwindigkeit 0,3 ml/min) und mißt die Aktivität der 0,66 MeV-Linie des ^{137m}Ba in einem Einkanaldiskriminator.

J. C. Dalton und G. A. Welch[1] untersuchen auf ähnliche Weise den Anionenaustauscher Amberlite IRA-400 in der Hydroxyl-Form und finden, daß von mehrere Monate alten Spaltprodukt-Gemischen nur Cs und Sr mit destilliertem Wasser eluiert wird. Aus dem Eluat werden das Sr als Oxalat oder Carbonat und das Cs mit Silicowolframat oder Perchlorsäure gefällt. Der radiochemische Trennfaktor der Methode beträgt ebenfalls etwa 100.

R. P. Hamlen und W. S. Koski[2] berichten über die von ihnen für Isotopenaustausch-Untersuchungen an *Borhydriden* benutzte Methode zur Bestimmung von ^{10}B. Zur Ausführung geben sie das gasförmige Hydrid (hauptsächlich wurden *Diboran* und *Pentaboran* bearbeitet) in eine 7 ml fassende Al-Zelle, welche auf einer Seite ein Quarzfenster mit einer ZnS-Schicht (mit Ag aktiviert) mit 3,4 mg ZnS/cm^2 trägt. Unter diesem Fenster ist ein Photomultiplier montiert, welcher die durch die α-Teilchen (aus der Reaktion ^{10}B (n, α) ^{7}Li) in dem Phosphor erzeugten Lichtblitze in elektrische Impulse umwandelt, welche in einer normalen Zählapparatur registriert werden. Die für die Kernreaktion benötigten Neutronen entstammen einer Po/Be-Quelle (Flux 10^7 Neutronen/sec). Um die Neutronen zu verlangsamen, ist die Gaszelle mit einer 9 cm dicken Paraffinschicht umgeben. Die erhaltenen Zählraten steigen speziell im Bereich höherer Drucke nicht proportional mit dem Druck an. Gemessen wird bei den Routineanalysen das Diboran bei etwa 11 Torr und das Pentaboran bei 4 Torr. Die beschriebene Methode, welche mindestens 1 mg B zur Ausführung erfordert, besitzt einen Fehler von 1%. H. Münzel

A. A. Posdniakov[3] berichtet über *die chromatographische Trennung der Radioisotopen der Elemente der Yttriumgruppe*, die aus Ytterbiumacetat oder Hafniumhydroxyd unter der Einwirkung von Protonen hoher Energie (Bestrahlen in einem Synchrocyclotron mit 660 MeV) entstehen. Das bestrahlte Material (70—80 mg) wird in 5%iger Essigsäure bzw. bei Hafnium in einem Gemisch aus 0,5 n Salzsäure und 5%iger Oxalsäurelösung gelöst. Die Hauptmenge des Ytterbiums wird dann durch Elektrolyse an einer Quecksilberkathode entfernt, wobei 80—90% des Yb in das Quecksilber übergehen. Die Lösung mit den darin verbliebenen 2—4 mg Yb und den Radioisotopen wird eingedampft, der Rückstand wird geglüht und dann in 0,1 n Salzsäure gelöst. Aus dieser Lösung werden die Radioisotopen durch Zusatz von etwas Austauscherharz in der H^+-Form innerhalb 10–15 min zu 70—80% adsorbiert. — Zur Abtrennung der Hauptmasse des bestrahlten Hf wird das Hf in eine Komplexverbindung durch Zusatz von Oxalsäure übergeführt und anschließend werden die Radioisotopen gleichfalls durch eine geringe Menge Austauscherharz adsorbiert. — Die chromatographische Trennung der Radioisotopen erfolgt auf einer Säule (25 cm × 2 mm) von Dowex 50x-12 (250–400 mesh) in der Ammoniumform bei 90° C. Als Eluierungslösungen wurden zunächst 0,1 und 0,3%ige Lösungen von Ammoniumoxalat angewendet, die Ergebnisse waren jedoch unbefriedigend. Die besten Trennungsergebnisse werden mit einer 0,4 m Lösung von Ammoniumlactat erzielt, wobei das Einhalten eines p_H-Wertes von 3,4 wesentlich ist; die Trennung kann in 3—6 Std durchgeführt werden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 317—319 (1956). U. K. Atomic Energy Authority, Windscale Works, Cumberland (England).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1631–1632 (1956). John Hopkins Univ., Baltimore, Md.

[3] Ž. anal. Chem. **11**, 566—671 (1956) [Russisch] (Mit engl. Zus. fass.) Vernadsky Inst., Akad. Wiss. Moskau (UdSSR).

Bei $p_H > 3{,}4$ ist keine wirksame Trennung zu erzielen, bei $p_H < 3{,}4$ dauert das Auswaschen zu lange. Auch die Menge des Trägers darf 0,1 mg nicht überschreiten, da dies die Trennung verschlechtert. Eine Trennung von Yb und Tu ist beim Verhältnis Yb : Tu = 150 : 1 nicht zu erreichen. — Die gelungenen Trennungen betreffen: ^{177}Lu, ^{175}Yb, ^{170}Tu, ^{171}Er und ^{166}Ho. A. v. Wilpert

Die Darstellung von trägerfreiem Yttrium-90 durch Papierchromatographie wurde von T. Kiba, S. Ohashi und S. Tada[1] näher untersucht. Anhand von Versuchsreihen zeigen sie auf, daß sich als Lösungsmittel für die Abtrennung des sich in ^{90}Sr (trägerfrei) als Tochter nachbildenden ^{90}Y ein Gemisch aus 10 Teilen Äthylalkohol und 4 bis 6 Teilen einer 10%igen NH_4SCN-Lösung in Wasser besonders gut eignet. Die R_f-Werte betragen dann für Y etwa 0,05 und für Sr 0,75 bis 0,90. Das Yttrium-90 wird nach der Abtrennung mit 3 n HCl aus dem Papier eluiert. Das so isolierte ^{90}Y enthält nur noch 0,1% der ^{90}Sr-Aktivität. Wird dem Y vor der Trennung Träger zugesetzt, so tritt eine starke Verschmierung des Y-Fleckens auf.

E. M. Pearce, F. DeVenuto, W. M. Fitch, H. E. Firschein und U. Westphal[2] übertragen die Methode zur Bestimmung von ^{198}Au, ^{32}P und ^{90}Y in Organteilen von T. N. Lahr u. Mitarb.[3] auf die *Bestimmung von Kohlenstoff-14 in Tierproben*. Dazu wird das zu untersuchende Organ zerkleinert und 2—3 Tage bei 80° C getrocknet. Der trockne Rückstand wird mit Formamid bedeckt und durch Erwärmen (zunächst 30 min bei 105° C und anschließend 60 min bei 210° C) in Lösung gebracht, die Lösung wird auf ein Al-Schälchen übergeführt. Nach 12stündigem Trocknen unter einer Infrarotlampe wird in einem Flow-Counter die Aktivität gemessen. Der Selbstabsorptionsfaktor (N_0/N) kann mit der folgenden Gleichung berechnet werden: $No/N = 0{,}31\ d\ (1 - e^{-0{,}31d})$. ($d$ = Dicke der Probe in mg/cm²).

W. B. Silker[4] beschreibt die *radiochemische Bestimmung von Phosphor-32* in dem Kühlwasser eines Reaktors durch Extraktion des Molybdän-Phosphorsäurekomplexes mit einem 1-Butanol-Diäthyläthergemisch. Die die Bestimmung u. U. störenden Fremdaktivitäten ^{31}Si bzw. ^{76}As werden durch Extraktion aus einer 1,3 n H_2SO_4-Lösung bzw. durch vorherige Adsorption an CuS eliminiert. Die radiochemische Ausbeute des Verfahrens beträgt 86,6% mit einer Standardabweichung von 5,2%. Die Empfindlichkeit der Methode beläuft sich auf $1{,}6 \cdot 10^{-7}$ μC ^{32}P/ml. — *Ausführung.* Man macht 400 ml des zu untersuchenden Reaktorkühlwassers 0,05 n an Salzsäure, versetzt zur Reduktion des etwa vorhandenen As^V in der Siedehitze mit 1 ml 20%iger $Na_2S_2O_3$-Lösung und gibt nach 5 min mit einer Geschwindigkeit von 20 bis 30 ml/min über eine mit frisch gefälltem CuS gefüllte Säule (etwa 2,5 cm ⌀ und 2 cm Höhe). Die ersten 100 ml des Filtrates werden verworfen. Von den 2. Hundert und 3. Hundert Millilitern werden 2 Parallelbestimmungen ausgeführt. Dazu gibt man zu den Lösungen jeweils 20 ml 10 n Schwefelsäure, 30 ml 10%ige NH_4-Molybdatlösung und 0,25 mg PO_4-Träger (als Indicator) und extrahiert mit 35 ml einer 10%igen Lösung von 1-Butanol in Diäthyläther. Die abgetrennte organische Phase wird mit 15 ml 1,3 n Schwefelsäure gewaschen und dann in einem Meßschälchen (2,5 cm ⌀) eingedampft. Die Aktivitätsmessung erfolgt mit einem Glockenzählrohr.

---

[1] Bull. chem. Soc. Japan **29**, 745—748 (1956). Univ. Kanazawa (Japan).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1762—1765 (1956). Army Med. Res. Lab.; Fort Knox, Ky. (USA).

[3] Lahr, T. N., R. Olsen, G. I. Gleason and D. L. Tabern: J. Lab. clin. Med. **45**, 66 (1955).

[4] Analyt. Chemistry **28**, 1782—1783 (1956). General Electric Co., Richland, Wash.

Die Bestimmung von Uran in Mineralen durch Autoradiographie beschreiben G. V. Umamaheswararao und R. Krishnaswamy[1]. Sie zeigen an Ilford C2-50 μ-Platten, daß der Schwärzungsgrad proportional dem Urangehalt des Minerals bzw. der Belichtungszeit ist. Weiterhin bestimmen sie noch den Einfluß der Entwicklungszeit bzw. Temperatur auf den Schwärzungsgrad. Für den Entwickler Kodak D 19 werden 4 Minuten bzw. 26° C als optimal erkannt.

Zur Ermittlung der Uranmenge unter der Erdoberfläche benutzt Y. Yokoyama[2] den Radiumgehalt von radioaktiven Quellen. Er geht dabei von der Überlegung aus, daß von dem sich in dem Uranlager, welches von dem Wasser durchflossen wird, ständig nachbildenden Ra stets der gleiche Teil ausgewaschen wird. Es ergibt sich daraus die Formel: $w = (238 \cdot c_{Ra} \cdot F) / (226 \cdot \lambda_u \cdot K)$ (w = Uranmenge in Grammen: c_{Ra} = Radiumgehalt der Quelle in g/l; F = Fluß der Quelle in l/sec; k = Auswaschkoeffizient [bei vollständiger Löslichkeit ist $k = 1{,}00$]). Unter der Annahme, daß sich zunächst das Radium im radioaktiven Gleichgewicht mit dem Uran befindet, wird vom Verf. eine ähnliche Gleichung abgeleitet. Die mit den beiden Gleichungen erhaltenen Ergebnisse stimmen größenordnungsmäßig miteinander überein. Die damit ermittelten Werte für verschiedene radioaktive Quellen sind im Original enthalten.

A. Kant, J. P. Cali und H. D. Thompson[3] bestimmen mit einem Fehler von 50% die *Verunreinigungen in spektralreinem Silicium* in einem Konzentrationsbereich von 10^{-6} bis 10^{-9}%. Die Untersuchungen erstrecken sich auf die Elemente As, Bi, Ga, In, Tl, Sb, Ag, Cd, Fe, Zn, Cu und P. Es werden dazu 1—2 g Si-Metall 15 Tage mit thermischen Neutronen (Flux $3 \cdot 10^{12}$ Neutronen/cm^2 sec) bestrahlt, in einem Gemisch aus Salpetersäure und Flußsäure gelöst, das Si durch Abrauchen mit Flußsäure weitgehend entfernt, die genannten Elemente chemisch abgetrennt und dann deren Aktivität gemessen. Für die Ausführung der im Prinzip beschriebenen Trennmethoden wird von den Autoren auf die Originalliteratur verwiesen.

H. Münzel

III. Analyse organischer Stoffe

2. Qualitative und quantitative Analyse

Komplexometrische Zuckerbestimmung. M. Potterat und H. Eschmann[4] empfehlen folgende *Arbeitsweise*. 1. *Alkalische Kupferlösung* (*I*): Man löst 25 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ in 100 ml Wasser (a), 37,22 g Dinatriumäthylendiamintetraacetat (Dinatrium-ÄDTA) in 250 ml Wasser (b) und 286 g $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$ in 300 ml Wasser (c), mischt b und c in einem 1000 ml-Meßkolben, fügt unter Umschwenken a hinzu, ergänzt mit Wasser bis zur Marke und filtriert erforderlichenfalls nach mehrtägigem Stehen. Man pipettiert je 10 ml (I) und der Analysenlösung, die 2,5 bis 35 mg des Zuckers enthalten soll, in einen Kolben und erhitzt die Mischung unter Rückfluß genau 10 min zum Sieden. Durch Eingießen von 20—25 ml kalten Wassers

[1] Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A. **44**, 144—151 (1956). Atomic Energy Establ., Bombay (Indien).

[2] Bull. chem. Soc. Japan **29**, 727—730 (1956). Yokohama Nation. Univ., Kamakura (Japan).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 1867—1871 (1956). Air Force Cambridge Res. Center, Bedford, Mass. (USA).

[4] Ann. Falsificat. Fraudes **49**, 464—479 (1956). Lab. du Service fédérale de l'hygiène publique, Bern (Schweiz).

durch den Rückflußkühler wird das Sieden unterbrochen und der Ansatz 2—3 min in fließendem Wasser gekühlt. Dann saugt man vorsichtig, aber möglichst schnell durch ein Glassinterfilter 3G4 ab und wäscht die Fällung von Cu_2O mit kaltem Wasser. Nun bringt man 3—6 Tropfen konzentrierte Salpetersäure auf den Filterrückstand und löst diesen durch Übergießen mit 5 ml siedender 1 n Salpetersäure völlig. Kolben und Filter spült man mit Wasser nach, dann neutralisiert man die Kupferlösung mit 1 n Ammoniak, fügt weitere 5—10 ml Ammoniak zu, verdünnt die Lösung mit Wasser auf etwa 250 ml und titriert mit 0,02 m ÄDTA-Lösung nach Zusatz von 10—30 mg Murexidverreibung (1 T. Murexid + 99 T. NaCl) bis zum Farbumschlag von Grüngelb in Blaupurpur (Tabelle mit Umrechnungsfaktoren für einige Zucker im Original). K. Söllner

Die Elution gewisser Kohlenhydrate *auf Holzkohle-Kieselgur-Säulen* durch wäßriges Äthanol kann nach S. A. Barker, E. J. Bourne, A. B. Foster und R. B. Ward[1] beschleunigt werden, wenn die Säule mit Borationen imprägniert und der Eluent alkalisch ist sowie ebenfalls Borationen enthält. Die Wirksamkeit der zugesetzten Ionen erstreckt sich nur auf jene Kohlenhydrate, die feste Komplexe mit Borat bilden. Chromat-, Molybdat- und Wolframationen bilden mit Polyalkoholen ebenfalls Komplexe. Die Verff. untersuchen den Einfluß des p_H-Wertes auf die optische Aktivität wäßriger Mannitlösungen in Gegenwart von Chromat-, Molybdat- und Wolframationen. Das spezifische Drehvermögen $[\alpha]_D$ erfährt in Anwesenheit von Molybdationen seine größte Änderung und erreicht bei einem p_H-Wert unter 2,5 sein Maximum. — Bei einem Gemisch von Maltose und Melibiose wird nur die erste in ihrer Elution durch Molybdationen beschleunigt, während dies beim Imprägnieren mit Borationen gerade umgekehrt ist. — Ebenso wird die Trennung der Maltosereihe der Oligosaccharide in Gegenwart von Molybdationen beschleunigt und verbessert. Kohlenhydrate werden auch von einem Anionenaustauscher in der Molybdatform („Deacidite FF") adsorbiert.

D. Jentzsch

Als neues Reagens zum Sichtbarmachen von Ketosen auf Papierchromatogrammen empfiehlt A. Heyrovský[2] die *β-Indolylessigsäure* (IE), die mit Ketohexosen in stark saurer Lösung eine intensive Violettfärbung gibt[3]. Aldohexosen, Pentosen, Methylpentosen färben nur sehr schwach. Das Reagens kann für die Zwecke der Papierchromatographie in zwei Formen angewendet werden, nämlich A. als Sprühreagens und B. als Tauchreagens. Beide sind nur 2—3 Tage brauchbar. A. Man löst 10 g Trichloressigsäure in 2 ml Wasser und mischt mit einer Lösung von 0,2 g IE in 10 ml n-Propanol. B. 10 g Trichloressigsäure werden in 50 ml Aceton gelöst, die Lösung wird mit 0,3 g IE versetzt. Die Chromatogramme werden in bekannter Art auf- oder absteigend mit den Lösungsmitteln Äthylacetat-Pyridin-Wasser, Äthylacetat-Essigsäure-Wasser, n-Butanol-Essigsäure, Collidin oder Phenol hergestellt. Nach dem Trocknen besprüht man mit Lösung A oder taucht in Lösung B und erhitzt auf 120° C bis zur Farbentwicklung. Die Ketosen und ketosenenthaltenden Saccharide erscheinen als intensiv violette Flecken auf rötlichem Untergrund. Glucose gibt keine Reaktion oder in größeren Mengen einen schwachen rosa Fleck. 2 μg Ketose werden mit Reagens A erkannt, B ist weniger empfindlich. *Tagatose* färbt stärker, *Sorbose* weniger intensiv als die äquivalente Menge *Fructose*. Die Flecken sind einige Wochen beständig und verfärben sich dann. Phenol im Chromatogramm stört. A. Kurtenacker

[1] Nature (London) **179**, 262—263 (1957). Univ. Edgbaston, Birmingham 15 (England).

[2] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **21**, 180 (1956). Univ. Prag (ČSR).

[3] Heyrovský, A., Chem. Listy im Druck.

Glucosamin(I) und Galaktosamin(II) können, wie S. Roseman und I. Daffner[1] mitteilen, colorimetrisch bestimmt werden, wenn man diese Verbindungen mit Essigsäureanhydrid in ihre N-Acetylverbindungen (III bzw. IV) überführt und diese nach Zugabe von Alkali und Dimethylaminobenzaldehyd (Ehrlichs Reagens) photometriert. Da die Extinktion von IV nur 23% derjenigen von III beträgt, ist sogar eine Differenzierung beider möglich. Allerdings benötigt man zur Berechnung die Summe von I und II, zu deren Bestimmung sich am besten die colorimetrische Methode von L. A. Elson und W. T. J. Morgan[2] in der Ausführungsweise nach N. F. Boas[3] eignet. Bei der letzten Methode werden I und II in Acetylaceton mit Ehrlich-Reagens zu einer farbigen Lösung umgesetzt. Auch Hyaluronsäure, Natriumchondroitinsulfat sowie Blutgruppensubstanzen sind nach der Methode der Verff. bestimmbar, wenn man diese Verbindungen vorher hydrolysiert, wobei I und II entstehen. — *Arbeitsweise. Hydrolyse der Hexosaminpolymeren.* Die Probe wird im Einschlußrohr mit Salzsäure versetzt, so daß das endgültige Gemisch 4n an Salzsäure ist. Nach Zuschmelzen erhitzt man 5 Std im kochenden Wasserbad. Nach Öffnen des Rohres trocknet man seinen Inhalt ein, indem man das Röhrchen in einen Exsiccator mit Calciumchlorid und Natronkalk stellt, evakuiert und über Nacht stehen läßt. Vor der weiteren Verarbeitung reinigt man die Probe mittels eines Austauscherharzes. Hierzu löst man die Probe in 1 ml Wasser, tropft diese Lösung auf eine Trennsäule von 10×175 mm, die mit 0,5 ml Austauschharz beschickt ist, auf und wäscht das Aufschlußrohr 3—4mal mit je 2 ml Wasser nach. Sodann eluiert man die Probe mit 0,5n Salzsäure, indem man Portionen von 1 ml auftropft und Eluate von je 5 ml sammelt. — *Bestimmung von I und II durch Acetylierungsmethode.* 1 ml obigen Eluats wird in ein 2 ml-Acetylierungsgefäß gebracht, mit 0,1 ml Essigsäureanhydridreagens (5 ml Essigsäureanhydrid mit Eiswasser auf 100 ml) und 0,1 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt, geschüttelt und 10 min stehen gelassen. Dann zerstört man das restliche Essigsäureanhydrid durch 3minutiges Kochen. Nach Erkalten setzt man 0,5 ml einer 0,1n Sodalösung zu, schüttelt, stellt 3 min in ein kochendes Wasserbad, kühlt ab und füllt mit Wasser genau auf 2,0 ml auf. 1 ml dieser Lösung wird sodann in eine Colorimeterküvette übergeführt, mit 5 ml Eisessig und unter Schütteln mit 5 ml Ehrlich-Reagens versetzt. Letzteres wird stets frisch vor der Bestimmung durch Lösen von 0,360 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in ungefähr 20 ml Eisessig und 0,5 ml konz. Salzsäure und Auffüllen auf 50 ml hergestellt. Nach genau 30 min bestimmt man die Extinktion der Lösung. — *Bestimmung von I und II* (nach der modifizierten Elson-Methode). Ein aliquoter Anteil obigen Eluats, der 4—24 μg Hexosamin enthalten soll, wird im Vakuum eingetrocknet, mit 1 ml Wasser versetzt und nach Boas[3] mit 1 ml Ehrlich-Reagens bestimmt. Zur Umrechnung der erhaltenen Extinktionswerte werden Vergleichslösungen mit bekanntem Gehalt an Reinsubstanzen herangezogen. G. Kainz

Zur chromatographischen Analyse mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe verwenden A. J. Lindsey, E. Pash und J. R. Stanbury[4] im wesentlichen das von P. Wedgewood und R. L. Cooper[5] entwickelte Verfahren. Das als Adsorptionsmittel dienende Aluminiumoxyd (Peter Spence, Typ H, 100—200 mesh) wird zur Aktivierung einer Atmosphäre von definiertem Wasserdampfdruck ausgesetzt. Am besten bewährt sich 70%ige Schwefelsäure, über der zur Gleich-

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1743—1746 (1956). Univ. Ann Arbor, Mich. (USA).
[2] Biochemic. J. **27**, 1824 (1933); vgl. diese Z. **103**, 376 (1935).
[3] J. biol. Chemistry **204**, 553 (1953).
[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 291—293 (1956). Sir John Cass Coll. London.
[5] Analyst **78**, 170 (1953); vgl. diese Z. **141**, 293 (1954).

gewichtseinstellung Aluminiumoxyd in dünner Schicht auf Uhrgläsern aufgetragen 48 Std im Exsiccator aufbewahrt wird. Zur Herstellung der Chromatographiersäule werden Pyrex-Glasrohre (∅ 1 cm) am Ende abgeschrägt und mit Glaswolle (mit Cyclohexan extrahiert) abgeschlossen. Auf den Glaswollpfropfen gießt man ein wenig einer dünnflüssigen Aufschlämmung von ungefähr 5,5 g Aluminiumoxyd mit Cyclohexan und fügt anschließend Cyclohexan bis etwa 5 cm über dem Pfropfen zu. Nun wird der Rest der Aufschlämmung eingegossen. Zur Trennung der Kohlenwasserstoffe werden 0,5 ml einer Cyclohexanlösung, die z. B. etwa je 10 μg der zu bestimmenden Substanzen enthält, aufgegeben. Man eluiert mit Cyclohexan und entnimmt Fraktionen von je 3 ml, deren UV-Absorption bei einer für die Substanz charakteristischen Wellenlänge bestimmt wird. Acenaphthen (Absorptionsmessung bei 340 mμ, Anthracen (376 mμ), Fluoranthren (287,5 mμ) und Perylen (436 mμ) wurden getrennt und waren in dieser Reihenfolge in der 4., 10., 16. und 50. Fraktion enthalten. Die Methode wurde mit Erfolg u. a. auf die Analyse von Abscheidungen in Luftfilteranlagen und auf die *Analyse von Zigarettenrauch* angewendet.

K. Gassner

Bestimmung von Phenolen. B. T. Commins und A. J. Lindsey[1] beschreiben die *Bestimmung von Phenol, Kresolen, Xylenolen, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Guajacol und Naphtholen in Verbrennungsprodukten durch UV-Absorptionsmessungen der entsprechenden Methyläther.* Die Reinkomponenten werden durch Methylieren in natronalkalischer Lösung mit Dimethylsulfat, Kochen am Rückflußkühler, durch Extraktion mit Diäthyläther, Trocknen und fraktionierte Destillation gewonnen. Die methylierten Xylenole werden mit Hilfe einer Aluminiumoxydsäule chromatographisch gereinigt. Die Siedepunkte und zum Teil auch die Schmelzpunkte der Methyläther liegen beträchtlich niedriger als die der Phenole. Die einzelnen Komponenten (durchschnittlich etwa 30 μg ml) werden in Cyclohexan gelöst, das über eine bei 300° C ausgeheizte Silicagelsäule (150 × 5 cm) zur Entfernung kleiner Benzolspuren gelaufen war. Die Reinheitsprüfung des Cyclohexans erfolgte spektrophotometrisch. In 16 Abbildungen sind die UV-Spektren der Methyläther zwischen 240 und 340 mμ wiedergegeben. In einer Tabelle sind die zur Identifizierung verwendeten Maxima und Minima der Absorptionsspektren zusammengestellt. D. Jentzsch

Über die Bestimmung von Phenolen durch Chromatographie und Spektrophotometrie ihrer Methyläther berichten B. T. Commins und A. J. Lindsey[2]. Die Trennung der Methyläther erfolgt chromatographisch an aktiviertem Aluminiumoxyd[3] mit Cyclohexan als beweglicher Phase. Zur quantitativen Methylierung kleinster Phenolmengen werden 2 ml ihrer Cyclohexanlösung mit einem Phenolgehalt bis zu 5 mg in einer geeigneten Apparatur mit einigen Tropfen Dimethylsulfat und 2 n Natronlauge, die mit Methylrot angefärbt wurde, versetzt und auf einem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Die tropfenweise Zugabe von Dimethylsulfat und Natronlauge wird während der Methylierung mit Unterbrechungen fortgesetzt. Die meisten Phenole sind bereits nach 15 min quantitativ zu ihren Methyläthern umgesetzt, p-Kresol, 2,4-, 3,4- und 3,5-Xylenol sowie 2-Naphthol erfordern jedoch 40 min, Catechin und Resorcin eine wesentlich längere Zeit. Nach beendeter Reaktion wird abgekühlt. Man spült in einen kleinen Scheidetrichter über und schüttelt kräftig mit 30%iger

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 446—450 (1956). Sir John Cass College, London (England).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 551—554 (1956). Sir John Cass College, London, E. C. 3 (England).

[3] Commins, B. T.: Diss. Univ. London 1955; Lindsey, A. J., E. Pash and J. R. Stanbury: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 291 (1956); vgl. diese Z. **157**, 217 (1957).

Natronlauge zur Zerstörung des überschüssigen Methylsulfats. Die organische Phase wird durch eine vorbereitete Chromatographiesäule (Länge 30 cm, $\varnothing$ 1 cm) geleitet, die über eine Länge von 10 cm mit aktiviertem Aluminiumoxyd (H-Form, 100–200 mesh) beschickt wurde. Eine glatte Trennung der einzelnen Methylaryläther wird durch Elution mit Cyclohexan erreicht. Die Methyläther von 2,4- und 3,4-Xylenol lassen sich nur an 2,5 cm langen Säulen erfolgreich trennen. Der 2-Naphthyläther muß mit Benzol eluiert werden. Die Eluate werden in 3 ml-Fraktionen aufgefangen, die einzelnen Fraktionen in 1 cm-Quarzküvetten bei einer Spaltbreite von 0,3 mm spektrophotometrisch untersucht. Zur quantitativen Auswertung werden die Absorptionskoeffizienten der einzelnen Äther bei den Wellenlängen der jeweiligen Absorptionsmaxima bestimmt. Die Genauigkeit der Methode ist mit ± 5% angegeben.

B. T. Commins und A. J. Lindsey[1] verwenden die vorstehende Methode zur *Bestimmung von Phenolen im Holzrauch*. — *Arbeitsweise*. Der Holzrauch wird in Kühlfällen bei — 80° C vollständig kondensiert, das Kondensat in Äthylalkohol gelöst. 15 ml dieser Lösung werden mit einem Gemisch aus 5 ml Wasser und 20 ml Chloroform kräftig geschüttelt. Man extrahiert die wäßrige Phase einige Male mit Chloroform, das 5% Äthanol enthält. Die vereinigten Chloroformextrakte werden 8mal mit 2 n Natronlauge ausgeschüttelt und nach Zugabe von Dimethylsulfat 3 Std am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Abkühlen werden die methylierten Phenole mit 15 ml Cyclohexan extrahiert. Aliquote Teile der erhaltenen Lösung werden zur säulenchromatographischen Trennung der einzelnen Methylarylather verwendet. Die spektrophotometrische Untersuchung der Eluate erfolgt in der bereits früher beschriebenen Weise. Die nachstehend genannten Verbindungen konnten im Holzrauch nachgewiesen und in den angegebenen Mengen (μg ml Probelösung) bestimmt werden: *Phenol* 22,1; *o-Kresol* 11,9; *m-Kresol* 22,6; *p-Kresol* 25,4; 1-*Naphthol* 1,5; 2-*Naphthol* 0,78; *Catechin* 179,0; *Resorcin* 8,4; *Hydrochinon* 10,3. Möglicherweise sind auch *Guajacol* und andere Methyläther anwesend.

B. T. Commins und A. J. Lindsey[2] empfehlen das oben beschriebene Verfahren *zur Bestimmung von Phenolen im Zigarettenrauch*. Der Zigarettenrauch (von 50 Zigaretten) wird in einer automatischen Apparatur unter bestimmten Bedingungen[3] entwickelt und in Äthylalkohol absorbiert. Die erhaltene Lösung (100 ml) wird mit 50 ml Chloroform und 10 ml Wasser versetzt. Man extrahiert die wäßrige Phase einige Male mit Chloroform, das 5% Äthanol enthält, schüttelt die vereinigten Chloroformextrakte 8mal mit 2 n Natronlauge und setzt die Analyse in der bereits früher beschriebenen Weise fort. Die nachstehend genannten Phenole konnten im Zigarettenrauch aufgefunden und in den angegebenen Mengen (μg Zigarette) bestimmt werden: *Phenol* 123; *o-Kresol* 22; *m-Kresol* 18; *p-Kresol* 40; 1-*Naphthol* 0,27; 2-*Naphthol* 0,54; *o-Dihydroxybenzol* 61; *m-Dihydroxybenzol* 8; *p-Dihydroxybenzol* 83.

K. Machner

Die Bestimmung von kleinen Mengen 4-Methoxyphenol(I) in 2-tert.-Butyl-4-methoxyphenol(II) läßt sich, wie D. R. Long und R. W. Nevzil[4] mitteilen, so durchführen, daß man die beiden Phenole an einer mit Wasser gesättigten Silicagelsäule mit wassergesättigtem Tetrachlorkohlenstoff als mobiler Phase verteilungs-

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 554—556 (1956).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 557–558 (1956).

[3] Commins, B. T., R. L. Cooper and A. J. Lindsey: Brit. J. Cancer **8**, 296 (1954); Cooper, R. L., and A. J. Lindsey: Brit. J. Cancer **9**, 304 (1955); vgl. auch diese Z. **147**, 224 (1955).

[4] Analyt. Chemistry **28**, 1547–1549 (1956). Universal Oil Products Co., Des Plaines, Ill. (USA).

chromatographisch auftrennt und die Extinktion der Eluate laufend bei 2940 Å im UV-Spektrophotometer bestimmt. Bei graphischer Darstellung der Absorption gegen ml Eluat wird eine Kurve mit einem Maximum für II, welches zuerst eluiert wird, und anschließend mit einem Maximum für I erhalten. Zur Erzielung einer optimalen Trennwirkung ist es wichtig, daß der stationären Phase (Silicagel + Wasser) während des Eluierens mit Tetrachlorkohlenstoff (mobile Phase) kein Wasser entzogen wird, was durch Sättigen der mobilen Phase mit Wasser erreicht wird. Dadurch ist es möglich, die auftrennbare Probemenge von anfänglich 35 mg auf 400 mg zu steigern. Bei dieser Probemenge gelingt es, trotz der relativ knapp beisammenliegenden Absorptionsmaxima (I: 294 mμ, II: 292 mμ), noch 0,03% I in II zu bestimmen. — *Apparatur.* Es wird ein Trennrohr von 12 mm ⌀ und 120 cm Länge verwendet. Der Zufluß der mobilen Phase, der etwa 2 ml/min betragen soll, wird mit einer einfachen Vorrichtung (Abb. im Orig.) automatisch geregelt. — *Arbeitsweise.* In das Trennrohr wird eine Aufschlämmung von Silicagel (60 –200 mesh) in Tetrachlorkohlenstoff eingefüllt. Man läßt den Tetrachlorkohlenstoff abfließen und spült mit Wasser nach, bis letzteres klar abfließt. Zur Entfernung des überschüssigen Wassers wird die Kolonne mit 200 ml Tetrachlorkohlenstoff (wassergesättigt) behandelt, bis das Eluat frei von Wassertropfen ist. Sodann löst man 1 g Probe in genau 25 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff und bringt 10 ml davon auf die Säule. Die Entwicklung des Chromatogramms erfolgt mit wassergesättigtem Tetrachlorkohlenstoff, von dem man 2 ml/min auftropfen läßt. Die ersten 100 ml Eluat, die ausschließlich II enthalten, werden verworfen. Vom folgenden Eluat werden Anteile zu 10 ml gesammelt und deren Absorption bei 294 mμ in einer 1 cm-Küvette gemessen. Nach graphischer Darstellung der Elution (Absorption/ml Eluat) erfolgt die Berechnung von I nach der Formel: Gewichtsprozent $I = 100/E(\Sigma A\, v/a)$, wobei E die Einwaage, A die Extinktion jeder Fraktion, v das Volumen der einzelnen Fraktionen in ml und a den Extinktionskoeffizient von I (24,7 l/g · cm) bedeuten. G. Kainz

Eine schnelle spektralphotometrische Methode zur Bestimmung von Gallussäure in sehr kleinen Konzentrationen entwickeln Ch. Venkateswarlu, M. S. Das und V. T. Athavale[1]. Dazu bedienen sie sich des Titan-Gallussäurekomplexes[2]. Hydrolyse des im Überschuß anzuwendenden Titans muß durch einen anderen Komplexbildner verhindert werden, der natürlich die Bildung des gefärbten Titan-Gallussäurekomplexes nicht stören darf. Diese Bedingung erfüllt Ammoniumtartrat. Das ebenfalls untersuchte Oxalat und Citrat sind nicht verwendbar. Der Farbkomplex hat bei 370 mμ ein Absorptionsmaximum. Die Farbentwicklung ist vom p_H-Wert abhängig, im Bereich 4,0—7,0 ist sie maximal. Für die Methode wird p_H 5,0 gewählt. Auch das Gewichtsverhältnis TiO_2 : Ammoniumtartrat ist für die Farbentwicklung ausschlaggebend. Bei einem Verhältnis von 1 : 20 bis 1 : 28 herrschen optimale Bedingungen. Das Verhältnis 1 : 25 wurde für die Methode festgelegt. Zur Aufstellung der Eichkurve fügt man zur Gallussäure Titan im Überschuß (auf 1 mg Gallussäure 2,5—5,0 mg TiO_2) und die entsprechende Menge Ammoniumtartrat hinzu. Der p_H-Wert wird mit 2n Ammoniumacetatlösung auf etwa 5,0 eingestellt und die Lösung auf 50 ml aufgefüllt. Man mißt die Extinktion bei 370 mμ und trägt gegen die Gallussäurekonzentration auf. Die Eichkurve verläuft linear. Bei höheren Konzentrationen kann man auf größere Wellenlängen (z. B. 400 oder 450 mμ) ausweichen. Die Methode ist genau und schnell und für einen großen Konzentrationsbereich anwendbar. H. Specker

[1] Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A, **44**, 241—246 (1956). Atomic Energy Establishment, Bombay (Indien).

[2] Venkateswarlu, Ch., M. S. Das und V. T. Athavale, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A, **40**, 260 (1954); vgl. diese Z. **149**, 201/202(1956).

IV. Spezielle analytische Methoden

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Einen pharmazeutisch-chemischen Analysengang entwickeln P. Fischer und A. Bürgin[1], wobei als Grundlage das Verfahren von Mühlemann und Bürgin (Qualitative Arzneimittelanalyse, 1951) dient. Die mit Schwefelsäure auf p_H 1 angesäuerte wäßrige Lösung der Analysensubstanz schüttelt man erschöpfend mit Chloroform aus. Nach der Neutralisation der wäßrigen Phase und Ansäuern mit Weinsäure auf p_H 4 wird wieder mit Chloroform erschöpft. Schließlich bringt man die wäßrige Lösung mit Ammoniak auf p_H 8 und extrahiert sie mit Chloroform-Isopropanol. Theobromin bleibt bei dieser Behandlung als Suspension in der wäßrigen Phase zurück und wird durch Filtration abgetrennt. Nun stellt man mit jeder der drei Fraktionen, nachdem die Lösungsmittel abgedampft sind, in 5%iger Salzsäure kaltgesättigte Lösungen her und beginnt mit den papierchromatographischen Trennungen. Whatman Nr. 1 (oder anderes geeignetes) Papier wird mit Natriumacetat- oder Kaliumchloridlösung getränkt; die Wahl des Fließmittels richtet sich nach den Eigenschaften des vorliegenden Substanzgemisches. Die Entwicklungsdauer soll möglichst 14 Std nicht übersteigen. Nach der p-chr Entwicklung erfolgt die Sichtbarmachung durch Besprühen mit Kaliumplatinjodidlösung, das den Nachweis der meisten Stoffe noch in Mengen von 5—20 μg gestattet. Für schwach basische Alkaloide eignet sich Dragendorffs Reagens, sehr schwache Basen (z. B. Purine) werden am besten mit 10%iger Phosphormolybdänsäurelösung sichtbar gemacht. Aus dem P-chr schneidet man die einzelnen Flecke aus, gewinnt die Substanzen durch Mikrosublimation oder Extraktion und identifiziert sie durch die Bestimmung des Schmelzpunktes oder der eutektischen Temperatur, Ermittelung des R_f-Wertes unter genau definierten Arbeitsbedingungen und spezifische Mikroreaktionen. Die umfangreiche Arbeit enthält zahlreiche Einzelheiten, der spezielle Teil die Arbeitsvorschriften, Mikroreagentien und besondere Angaben über 22 häufig angewandte Arzneisubstanzen.

K. Söllner

Hochfrequenztitrationen in der pharmazeutischen Analyse. Nach J. Allen, E. T. Geddes und R. E. Stuckey[2] läßt sich die Hochfrequenztitration mit gutem Erfolg zur Beurteilung der *Reinheit pharmazeutisch wichtiger Substanzen* heranziehen. Bei Titration der *Na- und K-Salze von Citronensäure, Benzoesäure, Salicylsäure und Weinsäure*, ferner von *Sulfaguanidin, Sulfadiazin und Sulfathiazon* mit Überchlorsäure in Eisessig z. B. werden Ergebnisse erhalten, die sich mit Ergebnissen nach der amtlichen Prüfmethode vorzüglich decken. Gemessen wird mit dem Gerät von J. P. Dowdall, D. V. Sinkinson u. H. Stretch[3], nach der RRF-Methode von G. G. Blake[4] (bei auf 45 MHz erhöhter Frequenz) in kapazitiver Meßzelle sowie in einer Spulenzelle mit einem „Advance-Q-Meter" bzw. mit einem Resonanzmesser TF 329 G.

Die verschiedenen Meßverfahren werden auf ihre Leistungsfähigkeit hin verglichen, leider aber ohne Rücksicht auf die Bedeutung der Zelldimensionierung, ohne die ein solcher Vergleich nicht verallgemeinert werden kann. So wird auch an acidimetrischen und Fällungstitrationen nur festgestellt, daß die empfindlichste

[1] Pharmac. Acta Helvetia **31**, 518—542 (1956). Univ. Bern (Schweiz).

[2] J. Pharmacy Pharmacol. **8**, 956—966 (1956). The British Drug Houses Ltd., London (England).

[3] Analyst **80**, 491 (1955); vgl. diese Z. **150**, 202 (1956).

[4] Analyst **75**, 32 (1950), **76**, 241 (1951); vgl. diese Z. **133**, 199 (1951); **135**, 277 (1952).

Äquivalenzpunktsanzeige mit dem Gerät von Dowdall bei etwa 0,02 n Lösungen erhalten wird, daß die Empfindlichkeit aber beim Blake-Gerät in vielen Fällen unzureichend sei. Daß die Meßempfindlichkeit eine eindeutige Funktion der Anpassung der Meßzelle darstellt, ist offensichtlich nicht erkannt. K. Cruse

Zur Analyse von pharmazeutisch verwendeten Metallkomplexen des Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA)-Ions hat H. Abdine[1] Schnellmethoden ausgearbeitet. Das Prinzip der Bestimmungen besteht darin, unter geeigneten Bedingungen einmal die anwesende Menge von Äthylendiamintetraessigsäure zu bestimmen und nach Änderung des Reaktionsmilieus, sei es in derselben Probe oder einem anderen aliquoten Teil der Lösung, den Metallgehalt zu ermitteln. Durch Verwendung des von H. Flaschka und H. Abdine[2] genauer untersuchten Indicators 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) ist es möglich, die schon länger bekannten komplexometrischen Titrationsverfahren auch auf solche Metalle auszudehnen, die in saurem Medium stabile Komplexe bilden. — *Arbeitsvorschrift für Ca-, Mg- und Mn-ÄDTA:* Die Probelösung wird neutralisiert, mit 3 Tropfen 60%iger Essigsäure und einigen Tropfen 0,1%iger methanolischer PAN-Lösung versetzt und auf etwa 25 ml verdünnt. Man titriert mit 0,01 m $CuSO_4$-Lösung bis zum Farbumschlag nach Violett. (Da um so viel Kupfer zu viel vorhanden ist, als zur Erzeugung des violetten Cu-PAN-Komplexes erforderlich ist, titriert man in der Siedehitze mit 0,01 m ÄDTA-Maßlösung auf rein Gelb zurück.) Der Verbrauch an $CuSO_4$-Maßlösung entspricht dem ÄDTA-Gehalt der Probe. Zu der so austitrierten Probe gibt man nun genügend Pufferlösung (p_H 10), wodurch erneut Violettfärbung auftritt. Dann titriert man heiß mit 0,01 m ÄDTA-Maßlösung auf rein Gelb. Der Verbrauch an ÄDTA entspricht dem Gehalt an Calcium, Magnesium oder Mangan. Um eine Oxydation des Mangans in alkalischem Medium zu verhindern, empfiehlt es sich, etwas Ascorbinsäure zuzusetzen. — *Arbeitsvorschrift für Fe-, Co- und Cu-ÄDTA* (die Methode gilt auch für weitere Metalle, die stabile Komplexcyanide bilden): Zunächst bestimmt man einen etwaigen Metall- oder ÄDTA-Überschuß. Dazu wird die neutralisierte Probe mit einigen Tropfen 60%iger Essigsäure und PAN-Indicator versetzt. Färbt sich die Lösung gelb, so titriert man mit Kupfermaßlösung auf Violett und anschließend in der Hitze mit ÄDTA auf Gelb. Tritt der Farbwechsel nach Violett bereits nach Zugabe von einem Tropfen Kupfermaßlösung auf, so ist die Zusammensetzung der Probe stöchiometrisch. Wird die Probelösung nach Zugabe von Kupfer-ÄDTA und PAN-Indicator violett, so deutet das auf Metallüberschuß hin und man titriert in der Siedehitze auf Gelb. Zur Bestimmung des ÄDTA-Gehaltes wird ein neuer Teil der Probe mit Pufferlösung (p_H 10), einer Spatelspitze Kaliumcyanid und, im Falle von Eisen-ÄDTA, auch noch mit einer Spatelspitze Ascorbinsäure versetzt. Man erhitzt zum Sieden und titriert die auf 50° C abgekühlte Lösung nach Zugabe von Eriochromschwarz T als Indicator mit 0,01 m $MgSO_4$-Lösung bis zum Farbumschlag nach Rot. Anschließend wird mit 0,01 m ÄDTA-Maßlösung auf eben Blau zurücktitriert. Bei den einzelnen Berechnungen ist ein etwaiger Metall- bzw. ÄDTA-Überschuß zu berücksichtigen. Zum Ansetzen der Maßlösungen soll nur bidest. Wasser verwendet werden. — Zur Überprüfung der beschriebenen Methoden werden Beleganalysen selbst hergestellter Mischungen sowie von Handelsprodukten durchgeführt. Nach den mitgeteilten Analysenzahlen liegen die Fehler fast durchweg innerhalb der in der Komplexometrie üblichen Fehlergrenzen von ± 0,02—0,03 ml 0,01 m Maßlösung. K. Machner

[1] Arzneimittel-Forsch. **6**, 698—700 (1956). Univ. Alexandria (Ägypten).

[2] Chemist-Analyst **45**, 2 (1956); Mikrochim. Acta **1956**, 770; vgl. diese Z. **153**, 120 (1956); **155**, 115 (1957).

Über die Fluorescenzanalyse von Drogen berichten T. TABATA und Y. ICHIMURA[1]. Es wird festgestellt, daß organische Verbindungen (in Pulverform) bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht einer bestimmten Wellenlänge (365 mμ) Fluorescenzerscheinungen von unterschiedlicher Intensität und Färbung zeigen, die der chemischen Struktur der einzelnen Verbindungen entsprechen. Durch Messung von Intensität und Wellenlänge der ausgestrahlten Fluorescenz kann der Nachweis einer Substanz geführt, ihr Reinheitsgrad beurteilt und eine Aussage über ihre chemische Struktur gemacht werden. Die Fluorescenzintensität wird durch den Schwärzungsgrad einer photographischen Platte bestimmt. Eingehende Untersuchungen über die Meßapparatur, das Schwärzen von lichtempfindlichen Filmen, die Reproduzierbarkeit des Verfahrens, sowie den Meßvorgang wurden angestellt.

Y. ICHIMURA und T. TABATA[2] haben *etwa 100 verschiedene Drogen* (Arzneimittel, Farbstoffe, Antibiotica usw.) auf Grund ihrer wirksamen Bestandteile eingestuft und fluorescenzanalytisch nach dem oben beschriebenen Verfahren untersucht. Die Ergebnisse sind in einer ausführlich angelegten Tabelle in der Originalarbeit zusammengestellt.

K. MACHNER

Eine für pflanzliche Herzgifte charakteristische Farbreaktion stellt nach G. SIEWERT[3] die Orangefärbung mit alkalischer Pikrinsäurelösung (Baljet-Reaktion) dar. Im Gegensatz zu gewissen Abbauprodukten (Digitaligenin aus Gitoxigenin) und Synthetica (β-Phenylbutenolid, ELDERFIELD) durchläuft die Farbentwicklung mit natürlichen Herzgiften nach etwa 20 min ein ausgesprochenes Maximum. Nach Ansicht des Verf. reagiert dabei die nach Isomerisierung und Verseifung der Lactongruppe entstehende Aldehydsäure (Reaktionsmechanismen nach JAKOBS, ELDERFIELD und RUZICKA), welche sich im Gleichgewicht mit einer Lactolform, bedingt durch die Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom 14, befindet. Dieses Reaktionsschema bzw. Durchlaufen eines Farbmaximums ist daher nach Ansicht des Verf. für Herzgifte spezifisch. 20 mg Strophantin/l Wasser bzw. Wasser-Alkohol ergeben gut auswertbare Färbungen. Quantitative Messungen wurden nicht durchgeführt.

K. GASSNER

Digitalis-Glykoside. *Über die Bestimmung des Digitoxingehaltes von Digitalis purpurea* berichtet E. H. B. SELLWOOD[4]. Hierbei werden die in den Blättern von Digitalis purpurea ursprünglich enthaltenen Komplexverbindungen durch autolytische Fermentation zu den sekundären Glykosiden (Digitoxin, Digitoxigenin, Gitoxin und Gitoxigenin) hydrolysiert und diese mit Propylendichlorid abgetrennt. Falls Mengen über 100 –150 μg Digitoxin vorliegen, können diese colorimetrisch nach Umsatz mit Natriumpikrat bestimmt werden. Die einzelnen Glykoside werden jedoch zweckmäßig noch weiter aufgetrennt, wozu die Papierchromatographie mit Tetrachlorkohlenstoff (mit Alkohol und Wasser gesättigt) als mobiler Phase empfohlen wird. Die Lokalisierung der aufgetrennten Glykoside am Chromatogramm erfolgt mit Trichloressigsäure in Chloroform mit Zusatz einer Spur Wasserstoffperoxyd. Die quantitative Bestimmung der lokalisierten Zonen wird — nach Ausschneiden — mit Xanthydrolreagens vorgenommen. Digitoxin und Gitoxin ergeben hierbei eine rotgefärbte Lösung von annähernd gleicher optischer Dichte. Die gefundenen Werte für Digitoxin liegen bei 91,5% des Sollwertes. — *Arbeitsweise.*

---

[1] J. pharmac. Soc. Japan **76**, 1031–1034 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) National Hygienic Lab., Tokyo (Japan).

[2] J. pharmac. Soc. Japan **76**, 1087—1089 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.)

[3] Planta med. **4**, 140—143 (1956). Univ. Leipzig.

[4] J. Pharmacy Pharmacol. **8**, 1061—1071 (1956). Allen & Hanburys Ltd., Ware. Herts. (England).

Abtrennung der in Propylendichlorid löslichen Glykoside. 20 g getrocknete, gepulverte Blätter von Digitalis purpurea werden mit 20 ml Wasser versetzt, in einen 250 ml-Kolben gegeben und bei 37°C 65 Std fermentiert. Dann setzt man 40 ml Wasser und 140 ml Äthanol zu, schüttelt 1 Std und filtriert den alkoholischen Extrakt ab. 50 ml davon werden mit 100 ml Wasser versetzt und im Vakuum alkoholfrei destilliert. Die Lösung wird dann 4mal mit je 25 ml Propylendichlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte werden 2mal mit 25 ml einer 1%igen Natriumcarbonatlösung und 2mal mit 25 ml Wasser gewaschen und zur Entfernung von Propylendichlorid im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird in 100 ml Isopropanol aufgenommen. Eine Abnahme von 5 ml wird mit 5 ml Natriumpikratreagens (95 ml einer 1%igen wäßrigen Lösung von Pikrinsäure + 5 ml 10%ige Natronlauge) versetzt und die optische Dichte bei 495 mμ gemessen. Die Auswertung erfolgt mit einer Eichkurve, bei der Digitoxinproben mit bekannter biologischer Wirksamkeit in gleicher Weise colorimetriert werden. — *Chromatographische Auftrennung in einzelne Glykoside.* Zur Herstellung der stationären und der mobilen Phase werden gleiche Teile von Tetrachlorkohlenstoff, 95%igem Äthanol und Wasser miteinander geschüttelt und absitzen gelassen. Die untere Schicht wird als mobile Phase verwendet, die obere Schicht wird auf den Boden der Chromatographierkammer gegeben. Dann werden 50 ml obiger Isopropanollösung zur Trockne eingedampft und in 5 ml trockenem Methanol aufgenommen. Je 0,01 ml dieser Lösung werden auf einer Startlinie 6mal nebeneinander im Abstand von 1 cm aufgetragen. Es ist zu beachten, daß daneben noch ein Streifen für den Blindwert (vgl. unten) übrigbleibt. Dann wartet man ab, bis sich das Papier mit dem am Boden befindlichen Lösungsmittelgemisch gesättigt hat. Sobald dies erreicht ist, taucht man den Papierstreifen in den oben befindlichen Trog mit mobiler Phase ein. Nach etwa 7 Std Laufzeit läßt man das Chromatogramm an der Luft trocknen, schneidet die 2 äußeren Chromatogramme aus und lokalisiert die einzelnen Glykoside durch Besprühen mit Trichloressigsäure in Chloroform, dem eine Spur Wasserstoffperoxyd zugesetzt ist. Digitoxin und Digitoxigenin weisen R_f-Werte zwischen 0,26—0,42 auf. Die R_f-Werte von Gitoxin und Gitoxigenin sind wesentlich kleiner. Man markiert nun das unbesprühte Chromatogramm und schneidet die Zone, die dem Digitoxin entspricht, aus. Die ausgeschnittene Zone wird in einen Becher gebracht und mit 10 ml einer 0,125%igen Lösung von Xanthydrol in Eisessig und 0,1 ml Salzsäure versetzt. Gleichzeitig setzt man in einer Colorimeterküvette einen Blindwert mit demselben Reagens an. Nach 2 Std Stehen bestimmt man die optische Dichte beider Lösungen bei etwa 520 mμ. In gleicher Weise wird der Blindwert des Papiers bestimmt und vom gefundenen Wert abgezogen. Der Gehalt an Digitoxin wird einer Eichkurve (Geraden) entnommen. Falls kein reines Digitoxin zur Herstellung einer Eichkurve vorhanden ist, wird hierzu Digitoxose verwendet, deren Extinktionskoeffizient (1%ige Lösung, 1 cm-Küvette) 1520 beträgt, während der Extinktionskoeffizient von Digitoxin unter den gleichen Bedingungen 900 ist. G. Kaiser

Über die colorimetrische Bestimmung von Digitalisglucosiden mit Methyl-3,5-dinitrobenzoat (MDB) berichtet D. H. E. Tattje[1]. Digitoxin reagiert mit Methyl-3,5-dinitrobenzoat in alkalischer Lösung unter Bildung einer Farbverbindung, deren Absorptionsmaximum bei 535 mμ liegt. — *Arbeitsweise*: Man löst die Probe in 4 ml Methylalkohol, fügt 5 ml einer frisch bereiteten 1,5%igen Lösung von MDB in Methanol hinzu, alkalisiert mit 1 ml 0,45 n Natronlauge und mißt die Extinktion der erhaltenen Lösung bei 535 mμ unter Verwendung von 1 cm-Küvetten. Vergleichslösung ist ein Gemisch aus 4 ml Methylalkohol, 5 ml der Reagenslösung und

[1] Pharmac. Weekbl. **91**, 841—846 (1956). Rijksuniv. Groningen (Holland).

1 ml 0,45 n Natronlauge. Sie wird für jede Bestimmung frisch angesetzt. Die Reaktion wird bei 20° C durchgeführt. Maximale Farbintensität erhält man bei Digitoxin 5 min, bei mit Säure behandeltem Digitoxigenin und Gitoxigenin 4 min, bei unbehandeltem Gitoxigenin 3 min nach Zugabe der Lauge. Wegen Einzelheiten in der Durchführung der Säurebehandlung kann auf frühere Arbeiten verwiesen werden[1]. Die molaren Extinktionen von Digitoxin, Digitoxigenin und Gitoxigenin sind mit 10100, 10300 bzw. 7600 angegeben. Durch die Säurebehandlung erhöhen sie sich für Digitoxigenin und Gitoxigenin um 24 bzw. 9% auf 12800 bzw. 8300.

K. Machner

Vergleichende fluorimetrische Untersuchung von Digitalis Lanata-Glykosiden. Nach den Versuchen von I. Gyenes[2] mit einem Pulfrich-Fluorimeter unter Anwendung des Fluorescenzstandardes „Pulfrich D" und dem Filter L 3 nimmt die Intensität der Fluorescenz mit der Viscosität der Lösungen zu, daher wird als Lösungsmittel die hochviscose Mischung von 32 ml konz. Phosphorsäure (D 1,74—1,75) und 24 ml 1,2-Propylenglykol verwendet. (Man erhitzt die Mischung 10 min im Wasserbad auf 70—80° C bei einem Druck von 30—50 mm und läßt unter vermindertem Druck erkalten.). 6,5 ml der Mischung sollen aus einer Bürette bei 25° C in 1,3—1,4 min ausfließen, wenn die Ausflußzeit von Wasser 0,08 min beträgt. Die Fluorescenzstärke ist auch temperaturabhängig, weshalb die Temperatur mittels Ultrathermostat auf 25° C ± 0,2° C eingestellt wird. — Aus der Substanz wird mit Chloroform-Methanol (2:1) eine Stammlösung bereitet und davon werden Anteile in 16 mm weite Reagensröhren aus dünnem farblosem Glas gefüllt. Aus den beinahe waagerecht gehaltenen, mit Dampf erwärmten Reagensröhren wird das Lösungsmittel verflüchtigt, die Dämpfe werden abgesaugt. Nun läßt man 6,5 ml des viscosen Lösungsmittels vom Rand der Probierröhre der Wandung entlang — um beim Verdampfen des Lösungsmittels verbliebene Substanz verlustlos zu lösen — zufließen. Zum Mischen der Flüssigkeit wird in senkrechter Stellung ein Glasrührer verwendet und dabei das Einmischen von Luftbläschen sorglich vermieden. 4 Std nach dem Vermischen, aber spätestens nach 5 Std wird die Intensität der Fluorescenz gemessen. Eichkurven werden mit Gitoxin aufgenommen und da dessen Molgewicht 780,9, das vom wasserfreien Lanatosid B 985,1 beträgt, ergibt sich des letzteren Menge aus der gemessenen Gitoxinmenge durch Multiplikation mit 1,25. Die Genauigkeit der Methode erreicht oberhalb 5% Gitoxin ± 0,4%, bei 1—2% Gitoxin ± 0,1%. Unter den angegebenen Versuchsbedingungen ist die Empfindlichkeit $1:6{,}5 \cdot 10^5$. Das Verfahren ist zur vergleichenden Bewertung des Lanatosid B-Gehaltes von Isolanid-Richter (Lanatosid C) und Neoadigan-Richter (Lanatosid A — B — C), sowie von Gitoxin enthaltenden Digitoxinpräparaten gut verwendbar.

J. Plank

Über die Isolierung bisher unbekannter Digitalisglykoside auf papierchromatographischem (p-chr) Wege und deren Überführung in bereits bekannte Aglykone berichtet K. B. Jensen[3]. Nachdem die Extraktion des Untersuchungsmaterials und die p-chr Trennung der Extraktrückstände nach vom Verf. früher veröffentlichten Methoden[4] durchgeführt ist, unterwirft man 3 Proben einer 30—50 mg Droge entsprechenden Extraktmenge der p-chr Entwicklung, wobei man ein Parallel-P-chr mitlaufen läßt, auf dem die Komponenten sichtbar gemacht werden. Nun läßt man die Papierstreifen an der Luft hängen, bis das zu ihrer Imprägnierung dienende Formamid verdunstet ist, schneidet dann die korrespondierenden Ab-

[1] Tattje, D. H. E.: Pharmac. Weekbl. **91**, 541 (1956); vgl. diese Z. **154**, 225 (1957).

[2] Acta chim. Acad. Sci. hung. **10**, 267—279 (1956). Ch. Fabr. G. Richter, Budapest.

[3] Acta pharmacol. toxicol. (Kopenhagen) **12**, 20—26 (1956). Univ. Oslo (Norw.).

[4] Jensen, K. B.: Acta pharmacol. toxicol. **9**, 99, 275 (1953); **12**, 11, 27 (1956); vgl. diese Z. **145**, 369 (1955); **155**, 314 (1957); **156**, 225 (1957).

schnitte aus den 3 P-chr aus und behandelt sie folgendermaßen: 1. Man bringt je einen der Abschnitte in ein Röhrchen, gibt 8 ml 1/15 m Phosphatpuffer (p_H 5,9) und 25 mg eines Digipurpidase-Präparates zu und schüttelt 3 Tage lang bei 35 bis 40° C. Dann filtriert man im Vakuum, spült den Rückstand mit 8 ml 96 vol-%igem Äthanol und 10 ml Chloroform nach, schüttelt kräftig durch, trennt nach dem Absetzen die organische Phase ab, trocknet sie mit 8 g wasserfreiem Natriumsulfat und wiederholt die Extraktion 2mal mit je 10 ml Chloroform und 2,5 ml Äthanol. Die vereinigten Auszüge filtriert man unter Nachspülen des Trockenmittels mit der gleichen Mischung in eine Porzellanschale und läßt bei Raumtemperatur eintrocknen. Den Rückstand unterwirft man der p-chr Trennung nach bekannten Methoden. 2. Man übergießt die 2. Serie der Streifen mit einer Lösung von 100 μg Natriumhydrogencarbonat in 8 ml Methanol und 2 ml Wasser, läßt unter öfterem Umschütteln 7 Tage lang stehen und arbeitet wie bei 1. auf. 3. Zu dem Rest der Streifen gibt man je 8 ml Methanol, läßt unter mehrmaligem Umschütteln einige Zeit stehen, fügt dann 8 ml 0,1 n Schwefelsäure zu, erhitzt 1 Std auf dem siedenden Wasserbad unter Rückfluß und verfährt nach dem Abkühlen wie bei 1.

K. Söllner

Die Wertbestimmung von Digitalis Purpurea und Digitalis Lanata kann nach Arbeiten von G. Grimmer[1] nicht aus Versuchen an Meerschweinchen oder Katzen erhalten werden, da der Mensch völlig anders reagiert. Auch eine Analyse mit Gruppenreagentien führt zu falschen, wesentlich höher liegenden Werten, weil dabei auch nicht wirksame Bestandteile mit erfaßt werden. Eine chemische Wertbestimmung ist nur mit Hilfe papierchromatographischer oder — im präparativen Maßstab — verteilungschromatographischer Verfahren möglich. So können z. B. die 3 chemisch nicht unterscheidbaren Genine der Lanatadroge auf diese Weise getrennt werden. Der Verf. gibt die genaue Zusammensetzung der Purpurea- und Lanatadroge an und erläutert seine Aussagen an diesen beiden Beispielen.

Hildegard Pluskal

Flavonglykoside und ihre Aglykone lassen sich nach L. Hörhammer und H. Wagner[2] durch multiplikative Craigsche Verteilung trennen, falls man kristalline Substanzgemische vorliegen hat. Zu diesem Zweck schüttelt man nach R. Hänsel und L. Hörhammer[3] den wäßrigen chlorophyllfreien Extrakt zunächst nacheinander mit Äther, Äther-Essigester, Essigester und Essigester-Methanol aus und bringt die einzelnen Fraktionen getrennt zur Kristallisation. Diese entsprechen, bezogen auf die für die Papierchromatographie von Flavonen verwendete Steigflüssigkeit Essigester-Ameisensäure-Wasser (10:2:3), den R_f-Bereichen 0 bis 0,40; 0,35—0,60; 0,50—0,80 und 0,70–1,0 und bestehen meist aus nur 2 Komponenten. Zur weiteren Auftrennung der Fraktionsgemische verwendet man für den R_f-Bereich < 0,40 das System Essigester-n-Butanol-Wasser mit verschiedenen Mischungsverhältnissen der Komponenten; für den R_f-Bereich 0,35—0,60 das System Essigester-Wasser (1:1); für

Tabelle 1. *R_f-Unterschiede von Flavonen im System Essigester-Ameisensäure-Wasser* (10+2+3) *und Zahl der notwendigen Verteilungsschritte für* 100% *Ausbeute an reiner Substanz*

R_f-Differenzen	Zahl der Verteilungsschritte für die Komponentenverhältnisse	
	10 : 3	1 : 1
0,09	40—60	100—150
0,13	10—12	14—16
0,20	6—8	10—12
0,30	5—6	8—10

[1] Planta med. **4**, 134—139 (1956). Chemisches Staatsinstitut, Hamburg.

[2] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **61**, 532—541 (1956). Univ. München.

[3] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **287/59**, 124 (1953).

den R_f-Bereich 0,50 –0,80 das System Äther-Essigester-Wasser (5:1:5); für den R_f-Bereich 0,70—1,0 das System Essigester-n-Heptan-Methanol-Wasser (3:12:4:6). Die Trennung wird in der Gegenstromverteilungsapparatur (Größe 3) nach HECKER[1] mit etwa 10 mg Substanz/10 ml Unterphasenkapazität durchgeführt. Die ungefähre Zahl der notwendigen Verteilungsschritte wird aus experimentellen und berechneten Daten ermittelt und ist in der Tab. 1 enthalten. K. GASSNER

Zum Nachweis von Triterpen-Glykosiden auf Papierchromatogrammen (P. C.) wird von I. BELIČ[2] die ursprüngliche LIEBERMANN-BURCHARD-Reaktion herangezogen, da sich gezeigt hat, daß die von R. NEHER und A. WETTSTEIN[3] vorgenommene Modifikation dieser Reaktion unbefriedigend verläuft. Die Nachweisgrenze liegt bei 10 μg Triterpenglykosid. Die Empfindlichkeit dieses Testes kann im UV-Licht, wo eine orange Fluorescenz feststellbar ist, auf 1 μg gesteigert werden. Begleitstoffe aus Pflanzen, wie Oligosaccharide oder Aminosäuren, stören den Nachweis nicht — *Arbeitsweise.* Die äthanolische Lösung von Triterpenglykosiden, wie sie z. B. nach Extraktion von Samen anfällt, wird absteigend auf Whatmanpapier Nr. 1 mit Butanol-Essigsäure chromatographiert. Das getrocknete P. C. wird mit einem Gemisch von Chloroform-Essigsäureanhydrid (1:1) besprüht und dann auf eine Glasplatte, die mit einer dünnen Schicht konz. Schwefelsäure bedeckt ist, aufgelegt. Nach wenigen Minuten werden anwesende Triterpenglykoside als rote Flecken sichtbar. Startlinie, Lösungsmittelfront und die einzelnen Farbflecke müssen auf der Rückseite der Glasplatte markiert werden, da das P. C. nach 15 min zerstört ist.

G. KAINZ

Zur photometrischen Bestimmung von g-Strophanthin neben Invertzucker hat J. RICHTER[4] das von ihm früher angegebene Verfahren[5] weiter vereinfacht. Durch Extraktion der wäßrigen, mit Kaliumcarbonat übersättigten g-Strophanthin-Invertzuckerlösung mit Äthylalkohol wird eine Trennung der beiden Komponenten ermöglicht, die Parallelbehandlung einer Invertzuckerlösung ist überflüssig geworden, und durch ausschließliches Arbeiten in flüssiger Phase ist eine gute Reproduzierbarkeit gewährleistet. — *Ausführung.* 5 ml der Probelösung werden in einem Schütteltrichter mit 10 ml Äthanol gemischt und mit so viel Kaliumcarbonat versetzt, daß nach 2 min langem Schütteln ein Rest ungelöst bleibt. Die wäßrige Schicht wird verworfen. Zur alkoholischen Phase gibt man 2 ml Wasser, übersättigt erneut mit Kaliumcarbonat und schüttelt 2 min, verwirft die wäßrige Schicht und läßt den Alkohol in einen Meßzylinder ab. Übersteigt das Volumen der Alkoholschicht 10 ml, so ist abermals mit Kaliumcarbonat zur Entfernung des Wasseranteils zu schütteln. 5 ml des u. U. schwach getrübten Alkohols werden mit 5 ml 0,25%iger wäßriger Prikinsäurelösung und 1 ml 2,5%iger Natronlauge versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch 10 min stehen und bestimmt die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung im Pulfrich-Photometer (Filter S 50) unter Verwendung heller Mattglasscheiben bei einer Schichtdicke von 50 mm. Als Vergleich dient eine Lösung, die mit absolutem Alkohol, Pikrinsäurelösung und Natronlauge entsprechend bereitet ist. Durch Multiplizieren der Extinktion mit dem Faktor 4,35 erhält man den g-Strophanthingehalt der Invertzuckerlösung in Milligrammprozenten.

K. MACHNER

[1] HECKER, E.: Verteilungsverfahren im Laboratorium, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr., 1955.

[2] Nature (London) **178**, 538 (1956). Univ. Ljubljana (Jugoslawien).

[3] Helv. chim. Acta **34**, 2283 (1951).

[4] Pharmazie **11**, 390—391 (1956). Staatl. Inst. f. Arzneimittelprüfung, Berlin.

[5] RICHTER, J.: Pharmazie **9**, 986 (1954); vgl. diese Z. **148**, 455 (1955/56).

Über die Papierchromatographie von Khellin, Visnagin und Khellolglucosid berichten O. Dann und G. Illing[1]. Eine einfache Trennung des Khellins von seinen Hauptbegleitern Visnagin und Khellolglucosid gelingt bei Verwendung von mit Diäthyläther gesättigtem Wasser als beweglicher Phase, dem zur Erhöhung der R_f-Werte Methanol zugesetzt werden kann (100 ml des Wassers + 50 ml Methanol). Man entwickelt aufsteigend bei Raumtemperatur über eine Laufzeit von 6—8 Std. Khellol, das durch Hydrolyse erhältliche Aglucon des Khellolglucosids, wandert dabei zusammen mit Visnagin. Zum Nachweis auf dem Chromatogramm durch Fluoreszenz im UV-Licht genügen noch 1 μg Khellin, Visnagin, Khellol und Khellolglucosid. Das nichtfluoreszierende und nichtwandernde 5-Nor-Khellin, das durch Entmethylierung von Khellin hergestellt werden kann, wurde in Mengen bis zu 5 μg durch Besprühen mit 2%iger methanolischer $FeCl_3$-Lösung nachgewiesen. Nachstehend sind die R_f-Werte der einzelnen Verbindungen genannt [die in Klammern angegebenen Werte wurden unter Verwendung von mit Diäthyläther gesättigtem Wasser-Methanol (2 : 1) als beweglicher Phase erhalten]: Khellin 0,54 (0,80); Visnagin 0,48 (0,76); Khellol 0,49 (0,74); Khellolglucosid 0,62 (0,68); 5-Nor-Khellin 0,0. K. Machner

Alkaloide. Zur Überprüfung der *Haltbarkeit von Fällungs- und Farbreagentien für Alkaloide* bewahrten S. Makisumi und H. Kawano[2] 6 Fällungs- und 7 Farbreagentien in verstöpselten Flaschen unter Kühlung oder bei höherer Temperatur auf und prüften dann die noch verbliebene Wirksamkeit gegenüber 12 verschiedenen Arzneimitteln (Alkaloiden, Drogen, Antihistaminica usw.). Es ergab sich folgendes: Unter den Fällungsreagentien behalten Wagners und Scheiblers Reagens ihre Wirksamkeit lange Zeit bei; die Reagentien nach Mayer und nach Marmé, das Pikrinsäurereagens und besonders das Reagens nach Edor werden dagegen schon nach kurzer Aufbewahrung bei höherer Temperatur wenig wirksam. Die Farbreagentien sind allgemein wenig beständig, doch lassen sich die Reagentien von Marquis, Fröhde, Mandelin und Mecke sowie $FeCl_3$-Reagens bei niedriger Temperatur wenigstens 10 Tage wirksam erhalten. Die Reagentien nach Erdmann und Caro sollten immer unmittelbar vor Gebrauch frisch hergestellt werden.

A. Kurtenacker

Über die *Nitranilsäure* (3,6-Dinitro-2,5-dioxybenzochinon-1,4) als ein weiteres *Reagens zur Bestimmung von Alkaloiden* berichtet G. Borgwardt[3]. Nitranilsäure ist recht gut als Fällungsmittel zur Identifizierung von Alkaloiden geeignet. Die Nitranilate sind in manchen Fällen noch schwerer löslich als die Pikrate. Im Gegensatz zur Pikrinsäure und vor allem zur Pikrolonsäure ist die Nitranilsäure in Wasser sehr leicht löslich, so daß bei der Fällung keine unerwünschte Vergrößerung des Flüssigkeitsvolumens eintritt. Besonders geeignet ist die Fällung in äthanolischer Lösung, da viele Alkaloid-nitranilate in Äthylalkohol unlöslich sind, während die freie Nitranilsäure sich leicht in Äthanol löst. — In der Originalarbeit wird die Darstellung der Nitranilsäure ausführlich beschrieben. Außerdem sind einige Alkaloid-nitranilate mit ihren Daten tabellarisch aufgeführt. Mikrophotos zeigen ihre Kristallform.

Über *Hochfrequenztitrationen von Alkaloiden* in wasserfreiem Medium berichten M. Masui, H. Sayo und Y. Wada[4]. Die Titrationen wurden in

[1] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **289**, 718—719 (1956). Univ. Erlangen.

[2] Jap. J. Legal Med. **10**, 1—6 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Fac. of Med., Kyushu Univ., Fukuoka (Japan).

[3] Pharmazie **11**, 337—339 (1956). Rostock.

[4] J. pharmac. Soc. Japan **76**, 1011—1013 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zusammenfassung refer.) Univ. Osaka (Japan).

wasserfreier Essigsäure mit Hilfe eines neuen einfachen Titrators durchgeführt (Abb. im Original). Stärker basische Alkaloide mit Dissoziationskonstanten über 10^{-10} (in wäßriger Lösung) konnten nicht mehr titriert werden. Die Ergebnisse der Hochfrequenztitrationen entsprechen etwa denen, die mit potentiometrischen Methoden oder unter Verwendung von Indicatoren erhalten werden. K. Machner

Polarometrische Titrationen von organischen Basen mit Quecksilberkomplexverbindungen und mit Reinecke-Salz haben M. Čiháková und J. Zýka[1] beschrieben. Von den Quecksilberverbindungen hat sich das Kaliumquecksilberjodid, K_2HgJ_4, am besten bewährt, wobei mit einer angelegten Spannung von — 0,8 V gearbeitet wird. Bei Anwendung von Kaliumquecksilberbromid und -rhodanid beträgt die abgeleitete Spannung — 0,9 V, bei der Titration mit Reineckesalz — 1,1 bis — 1,2 V im Milieu von 0,1 m Schwefelsäure. Nachteil dieser Methode liegt in der Unstabilität der Reagenslösung. — *Allgemeiner Arbeitsvorgang* bei der Anwendung von Kaliumquecksilberjodid. Zur Lösung von 50—200 mg Alkaloid werden 20 ml 0,1 m Schwefelsäure oder 20 ml 0,1 m Kaliumnitratlösung (oder 0,1 m Kaliumjodidlösung) und 5 Tropfen 0,5%iger Gelatinelösung zugegeben, so daß das Endvolumen etwa 25 ml beträgt. Dann titriert man mit der 0,05 m Reagenslösung, wobei sich bei der angelegten Spannung nur das überschüssige Reagens polarographisch wirksam zeigt. Die graphische Darstellung ergibt daher eine Kurve in Form des umgedrehten Buchstabens L. Das Verfahren wurde an der Bestimmung von *Cinchonin* und *Narcotiniumchlorid* geprüft. Z. Stejskal

Ein systematisches Verfahren für die papierchromatographische Trennung von Alkaloiden entwickelten K. Macek, J. Hacaperkova und B. Kakáč[2]. Auf Whatman Nr. 1-Papier, das mit einer 50%igen äthanolischen Formamidlösung unter Zusatz von 1% Essigsäure getränkt worden ist, bringt man nach dem Verdunsten des Äthanols drei Flecke der Analysenprobe und als Standard Codein, Oxycodeinon und Heroin auf. Nach der etwa 15stündigen Entwicklung mit Chloroform trennt man die Standardstreifen und ein Chromatogramm mit den zu trennenden Alkaloiden ab (A) und besprüht mit Dragendorff-Reagens (s. u.). Streifen B zeigt bei der Behandlung mit Nitroprussidnatrium-Acetaldehyd Ephedrin (gegebenenfalls Coniin) durch blaue Färbung an. Streifen C wird, wenn er im UV-Licht fluoresciert, mit p-Dimethylaminobenzaldehydreagens besprüht, wobei die Secale-Alkaloide als blaue Flecke erscheinen. Auf Streifen A teilt man die Alkaloide nach ihrer Wanderungsgeschwindigkeit in vier Gruppen ein. Gruppe I sind stark hydrophile Substanzen mit R_f 0,0—0,2. Gruppe II sind Stoffe mit den R_f-Werten von 0,2—0,35, Gruppe III mit R_f 0,35—0,8 und Gruppe IV mit R_f größer als 0,8. Gruppe I enthält die meisten Alkaloide; liegen diese vor, so muß eine weitere Unterteilung durchgeführt werden. Man entwickelt zu diesem Zweck die Analysenprobe nochmals wie oben beschrieben mit Chloroform als Durchlaufchromatogramm, wobei man Scopolamin als Bezugssubstanz wählt. Hierbei erfolgt die Auftrennung in drei Gruppen, die nunmehr mit verschiedenen Lösungsmittelsystemen weiterzerlegt werden. Wegen Einzelheiten über die Aufarbeitung, ebenso auch der übrigen Gruppen sei auf das Original verwiesen. — *Dragendorffs-Reagens.* Man mischt die Lösung von 850 mg Wismutsubnitrat in 40 ml Wasser und 10 ml Essigsäure mit der Lösung von 8 g KJ in 20 ml Wasser und verdünnt zum Besprühen 10 ml dieser Mischung mit 20 ml Essigsäure und 100 ml Wasser. Alkaloide geben Orangefärbung. *Nitroprussidnatrium (NPNa)-Acetaldehydreagens.* Man löst 5% NPNa in 10%igem, wäßrigem Acetaldehyd und

[1] Ceskoslov. Farmac. **5**, 572—577 (1956) [Tschechisch]. (Mit dtsch. und engl. Zusammenfassung.) Univ. Prag.

[2] Pharmazie **11**, 533—538 (1956). Forsch.-Inst. Pharm., Biochem. Prag (ČSR).

fügt vor dem Besprühen 2% Natriumcarbonat zu. Sekundäre aliphatische und alicyclische Amine reagieren blau. *p-Dimethylaminobenzaldehyd-(DMB)-reagens.* Man löst 0,5% DMB unter Erwärmen in Cyclohexan. Nach Durchziehen des Chromatogrammes und Trocknen an der Luft färben sich in HCl-Dämpfen Secale-Alkaloide blau.

Eine von L. R. Goldbaum und L. Kazyak[1] ausgearbeitete Methode *zur papierchromatographischen Identifizierung von Alkaloiden und anderen basischen Arzneistoffen* gründet sich auf den Vergleich der R_f-Werte der bei vier verschiedenen p_H-Stufen entwickelten Substanzen mit denen von auf gleiche Weise behandeltem Codein. — *Ausführung.* Man tränkt je einen 55—60 cm langen Streifen Whatman Nr. 2-Papier mit je einer der folgenden Pufferlösungen. a) 790 ml 0,1 m Citronensäurelösung (CS) + 210 ml 0,2 n Na_2HPO_4-Lösung, p_H 3,0. b) 480 ml 0,1 m CS + 520 ml 0,2 m Na_2HPO-Lösung, p_H 5,0. c) 680 ml m/15 KH_2PO_4-Lösung + 320 ml m/15 Na_2HPO_4-Lösung, p_H 6,5. d) 164 ml m/15 KH_2PO_4-Lösung + 836 ml m/15 Na_2HPO_4-Lösung, p_H 7,5. Auf die an der Luft getrockneten Streifen bringt man je 1 Tropfen der alkoholischen Lösungen mit 50—100 μg des unbekannten Stoffes und einen Kontrolltropfen mit 50 μg Codein. Die Entwicklung erfolgt innerhalb von 15 Std nach der absteigenden Methode, wobei als mobile Phase n-Butanol dient, das mit der jeweils dem p_H-Wert des Papieres entsprechenden Pufferlösung gesättigt ist. Nach dem Markieren der Lösungsmittelfront läßt man die Streifen trocknen und stellt die Lage der Substanzflecke fest, durch Bestrahlen mit dem UV-Licht einer Mineralight-Lampe oder durch Besprühen mit Jodoplatinatlösung (45 ml 10%ige Kaliumjodidlösung + 5 ml 5%ige Platinchloridlösung + 100 ml dest. Wasser). Durch Einsetzen der Wanderungswerte in den Ausdruck $\frac{\text{Weg des unbekannten Stoffes}}{\text{Weg des Codeins}}$ erhält man das „Codeinverhältnis". Durch Vergleich mit den in einer Tabelle zusammengestellten R_f-Werten und Verhältniszahlen von 44 der gebräuchlichen basischen Arzneistoffe läßt sich die Natur der gesuchten Substanz weitgehend feststellen. Zur eindeutigen Identifizierung schneidet man den Flecken des unbekannten Stoffes aus, bringt ihn in einen Scheidetrichter mit 5 ml einer 4%igen Lösung von Natriumsulfit in halbgesättigter Natriumboratlösung von p_H 9,5, fügt ein geeignetes, mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel zu und schüttelt aus. Der Eindampfrückstand der abgetrennten Ausschüttelung kann für die Identifizierung mit speziellen chemischen oder physikalischen Testen benützt werden.

K. Söllner

M. Schmall, E. G. Wollish und E. G. E. Shafer[2] beschreiben ein *chromatographisches Trennungsverfahren für organische Basen unter Verwendung von mehrfach gepuffertem Papier.* Die Chromatographie erfolgt absteigend mit nur einem Lösungsmittel in wasserdampfgesättigter Atmosphäre. Das Papier wird vorher quer zur Laufrichtung streifenweise mit Pufferlösungen fallenden p_H-Wertes getränkt. Dadurch werden organische Basen auf Grund ihrer verschiedenen Dissoziationskonstanten in den entsprechenden Zonen als Salze festgehalten (die stärksten Basen in den Zonen von den höchsten p_H-Werten usw.). Der Trenneffekt ist für viele Substanzen besser als nach bisherigen papierchromatographischen Methoden. Das Verfahren läßt sich mit Erfolg auf die *Trennung von Opiumalkaloiden* anwenden. Die quantitative Auswertung durch Eluieren der Substanzen gestaltet sich insofern einfach, als sich die Flecke in vorher festgelegten Zonen befinden. Semiquantitative Bestimmungen mit $\lesssim$ 15% Fehler gelingen durch reflexions-

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1289—1290 (1956). Walter Reed Army Medical Center, Washington, D. C. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1373—1376 (1956). Hoffmann-La Roche, Inc., Nutley, N. J.

photometrische Auswertung des entwickelten Chromatogramms. — *Ausführung.* Auf Whatman Nr. 1-Streifen (4 × 55 cm) werden im Anschluß an die Startlinie (10 cm vom Rand entfernt) folgende Zonen eingeteilt: zunächst eine 2 cm breite ungepufferte Zone; anschließend eine 2 cm Pufferzone, auf die abwechselnd je 1 cm breite ungepufferte und 2 cm breite gepufferte Zonen längs des ganzen Streifens folgen. Die Pufferzonen werden durch Drehen eines Glasstabes, der vorher in die entsprechende Lösung getaucht wurde, mit Pufferlösung getränkt. Man verwendet Pufferlösungen nach Mac Ilvaine (Citronensäure-Phosphat) in doppelter Konzentration von p_H 6,4 bis p_H 4,2 in Abständen von p_H 0,2. Auf die getrockneten Streifen werden etwa 15 μg Substanz, gelöst in Chloroform, bzw. einem anderen geeigneten, mit Wasser nicht mischbarem Lösungsmittel, aufgetragen. Die Streifen werden über Nacht durch Einhängen in ein z. T. mit feuchtem Papier ausgekleidetes Chromatographiergefäß, das Wasser und Chloroform enthält, vorbehandelt. Anschließend chromatographiert man absteigend mit Chloroform bzw. einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel etwa 3 Std, bis das Lösungsmittel die letzte gepufferte Zone erreicht hat. Man trocknet bei Zimmertemperatur, färbt mit Platinchlorid-Kaliumjodidreagens (0,2 g Platinchlorid, gelöst in etwa 2 ml Wasser, werden mit 1 g Kaliumjodid, gelöst in 25 ml Wasser, versetzt und auf 50 ml Wasser aufgefüllt) an, wäscht das überschüssige Reagens mit Wasser aus und trocknet bei Raumtemperatur. — *Trennung einiger Alkaloide.* Auf mehrfach gepuffertem Papier ergeben sich z. B. folgende Positionen: *Morphin* R_f 0,1, auf dem Streifen p_H 6,4; *Codein* R_f 0,56, p_H 4,8; *Narcotin* R_f 0,94, p_H 4,2; — *Dromoran* [(−) 3-Oxy-methylmorphinan] R_f 0,21, p_H 6,0; *Romilar* [(+)3-Methoxy-methylmorphinan] R_f 0,63 bis 0,69, p_H 4,6. — *Strychnin* R_f 0,61 – 0,63, p_H 4,8; *Papaverin* R_f 0,94, über p_H 4,2. — *Lorfan* R_f 0,53, p_H 5,2. Auf einem einzigen Papierstreifen lassen sich so Gemische von 5 Komponenten trennen, z. B. Morphin, Dromoran, Lorfan, Romilar, Papaverin. Schärfere Trennungen, auch in Gegenwart eines großen Überschusses einer Komponente, lassen sich durch geeignete Pufferzonen von engerem p_H-Bereich (bzw. Anbringen einer einzigen Pufferzone) ausführen. Auf diese Weise lassen sich z. B. Strychnin R_f 0,00) von Papaverin R_f 0,96 mit Hilfe einer einzigen Pufferzone von p_H 4,2 und im übrigen ungepuffertem Papier optimal trennen. Ähnliche Trennungen sind mit Lorfan [(−)3-Oxy-N-allylmorphinan] R_f 0,85, p_H 5,4 und Dromoran R_f 0,24 p_H 5,6 auf mit 2 Pufferzonen von p_H 5,6 und p_H 4,4 getränktem Papier durchführbar. Codein p_H 4,8 und Romilar p_H 3,4 werden am besten mit Hilfe einer p_H 4,8-Zone, etwa 15 cm vom Startpunkt entfernt, und einer p_H 3,4-Zone getrennt. Im Original sind noch weitere Beispiele angeführt. Basen gleicher Dissoziationskonstante, wie Isomere, sowie die Substanzpaare Narcotin-Papaverin und Strychnin-Brucin können nicht getrennt werden. K. Gassner

Zur Trennung von Ephedrin und Methylephedrin benützt K. Lénárd[1] die Beobachtung von E. Schmidt[2], wonach Ephedrin mit Benzaldehyd 2,5-Diphenyl-3,4-dimethyloxazolidin(I) bildet und Methylephedrin dabei unverändert bleibt. Die Trennung dieser beiden Verbindungen kann auf Grund ihrer stark abweichenden Siedepunkte oder des Basizitätsunterschiedes geschehen. Aus der benzolischen Lösung, die beide Verbindungen enthält, wird das Methylephedrin mit verdünnter wäßriger Essigsäure herausgelöst. (I) bleibt in Benzol zurück und wird mit verdünnter wäßriger Salzsäure wieder in seine Komponenten Ephedrin und Benzaldehyd zerlegt. Methylephedrin und Benzaldehyd werden nach beiden Verfahren quantitativ, Ephedrin zu 75—80% gewonnen. J. Plank

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 189—190 (1956) [Ungarisch]. (Mit deutscher Zusammenfassung.) Chemische Fabrik „Chinoin", Budapest.

[2] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **252**, 89 (1914).

Einen neuen Mikro-Farbnachweis für Nicotin (Nc) beschreibt P. Luis[1] im Anschluß an frühere Veröffentlichungen[2,3]. *Reagentien*: Phosphor-Essigsäure (P-E): Man löst 15,5 g NaH_2PO_4 und 4 g Na_2HPO_4 in etwa 35 ml heißem Wasser, kühlt, setzt 50 ml Eisessig zu und füllt mit Wasser auf 100 ml auf. Oxydations-Suspension (O-S): Man verreibt 0,10 g analysenreines Natriumwismutat sorgfältig mit 0,3 bis 0,4 ml P-E und ergänzt mit P-E auf 5 ml (nur 2 Std haltbar!). — *Ausführung*: In eine Capillarpipette von 1 mm Durchmesser saugt man 1,5—2 mm O-S, trocknet das Ende der Capillare und saugt dann das doppelte Volumen der Nc-haltigen Testlösung nach. Dann bringt man die Mischung der Flüssigkeiten durch leichtes Klopfen 1—2 cm in die Capillare, schmelzt diese mit einem Mikrobrenner zu und bringt dann den Reaktionsansatz durch Klopfen wieder an das zugeschmolzene Ende. Nach 2 min langem Erhitzen der Capillare in siedendem Wasser wird diese zentrifugiert und der Boden mit dem Präcipitat abgeschnitten (Skizzen vgl.[1]). Die überstehende Flüssigkeit bringt man in ein Porzellanschälchen. Bei ihrem Verdampfen auf dem Wasserbad erscheint ein blauer bis blaugrüner Flecken. Mit dieser Reaktion lassen sich bei einer Grenzkonzentration von 1 : 40000 noch 0,075 μg Nc eindeutig nachweisen. Die meisten Alkaloide und viele andere stickstoffhaltige Substanzen reagieren nicht, einige Stoffe ergeben andersfarbige Reaktionsprodukte (Tabelle im Original). Bei Anwesenheit einer solchen Substanz neben Nc (z. B. *im Tabak*) muß dieses durch Mikrodestillation abgetrennt werden[3]. Zum Nachweis von *Nicotin in Urin* säuert man von diesem 7—8 ml mit 1 Tr. konz. Salzsäure an und schüttelt einmal mit 5 ml Leichtpetroleum aus. Dann alkalisiert man den Harn, schüttelt ihn erneut mehrmals mit Petroleum aus und verdampft die Auszüge nach Zusatz von je 1 Tr. Eisessig und Wasser. Mit dem in etwa 0,08 ml Wasser aufgenommenen Rückstand führt man die beschriebene Reaktion durch.

Über die Alkaloide des Schierlings (Conium maculatum L), ihre Isolierung aus der Pflanze, papierchromatographische (p-chr) Trennung und Mikrobestimmung berichtet B. T. Cromwell[4]. Man extrahiert das Pflanzenmaterial (300 g) 5 min lang im Waring Blendor mit 95%igem Äthanol, preßt aus, wiederholt die Extraktion und dampft die filtrierten Auszüge nach dem Ansäuern mit 10 n Salzsäure auf p_H 2 im Vakuum ein. Den dunkelbraunen Eindampfrückstand extrahiert man mit Wasser, filtriert, fügt das halbe Volumen gesättigte Kochsalzlösung zu, alkalisiert mit 20%iger Sodalösung auf p_H 10 und bläst mit Wasserdampf ab, bis das Destillat keine alkalische Reaktion mehr gibt. Dann schüttelt man die Alkaloide des Destillats mit Chloroform aus, entzieht sie diesen wieder mit 0,5 n Salzsäure und dampft die saure Lösung vorsichtig zur Trockne ein. — Die *p-chr-Trennung* führt man mit der alkoholischen Lösung der erhaltenen Alkaloidhydrochloride auf Whatmanpapier Nr. 1 oder Nr. 3 MM durch, von dem 35 × 19 cm große Streifen 5 min in 1 n Salzsäure gewaschen, dann 5 min mit dest. Wasser gespült und an der Luft getrocknet werden. Als mobile Phase dien tert. Pentanol-tert. Butanol-n Salzsäure (9:3:2 v/v), die bei 18stündiger aufsteigender Entwicklung folgende R_f-Werte ergibt: *Coniin* (I) 0,74, *N-Methylconiin* (II) 0,64, *Conhydrin* (III) 0,05, *γ-Conicein* (IV) 0,36, *Piperidin* (V) 0,34, *2-Methylpiperidin* (VI) 0,20, *Pipecolinsäure* 0,29. Zur Sichtbarmachung besprührt man entweder mit einer 0,2%igen Lösung von Jod in Leichtpetroleum, wobei die Alkaloide als braune Flecke erscheinen oder mit

[1] Analyst **81**, 548—551 (1956). Univ. Buenos Aires (Argentinien).

[2] Luis, P.: Rev. Asoc. bioquím. argent. **18**, 259 (1953); vgl. diese Z. **144**, 318 (1955).

[3] Luis, P., und J. B. Niederl: Mikrochim. Acta **1956**, 948; vgl. diese Z. **154**, 225 (1957).

[4] Biochemic. J. **64**, 259—266 (1956). Univ. Hull (England).

0,1%iger Ninhydrin-Essigsäurelösung, die nach dem Erhitzen der Papiere auf 105°C mit I, III, VI violette, mit IV und anderen ungesättigten sekundären Basen gelblichbraune Flecke gibt. II bleibt hierbei ungefärbt. IV gibt außerdem mit sodaalkalischer 1%iger Nitroprussidlösung Rotfärbung. Zur quantitativen Bestimmung markiert man die durch Jodlösung gebildeten Alkaloidflecke, schneidet sie nach dem Verblassen aus und eluiert die Papierstücke mit Äthanol (Einzelheiten im Original). K. Söllner

Über die oscillographische Polarographie von Alkaloiden mit Pyridin- und Indolkernen durch Aufnahme von $dV/dt = f(V)$-Oscillogrammen nach Heyrovský liegen neue Untersuchungen von V. Parrák[1] vor[2]. Die Alkaloide (in Wasser oder 20%igem Alkohol gelöst) werden in 2 n Lithiumhydroxyd- oder -chloridlösung, auch in Britton-Robinson-Pufferlösung von p_H 2—12 mit 2 n Kaliumchlorid als Grundlösung (2 ml Probe je 10 ml) an der Tropfelektrode, teils auch an der strömenden Quecksilberelektrode untersucht. *Arecolin, Piperin, Ricin, Brucin, Strychnin und Yohimbin* liefern sämtlich durch charakteristische Einschnitte qualitativ gekennzeichnete Oscillogramme. Ricin und Piperin lassen sich in saurer Lösung, Strychnin, Brucin und Yohimbin in 2 n Lithiumchloridlösung auch nebeneinander feststellen. Auch die Hydrolyse von Piperin läßt sich nach dieser Methode verfolgen. K. Cruse

Die papierchromatographische Trennung der Solanaceen- und Opium-Alkaloide beschreiben J. Büchi und H. Schumacher[3]. — I. *Solanaceen-Alkaloide.* Man verwendet auf p_H 5,8 (mit Pufferlösung nach Kolthoff) gepuffertes, quer zur Faserrichtung geschnittenes Whatman Nr. 1-Papier und als mobile Phase Isobutanol-Toluol 1 : 1, mit Wasser (etwa 10%) gesättigt (Reinigung siehe unten). Die Alkaloidbasen löst man in Methanol, welches einen geringen Überschuß an Di-(p-toluyl)-L-weinsäure enthält und bringt etwa 50 μg Alkaloid entsprechende Mengen der Lösung auf den Startpunkt. Nach einstündiger Klimatisierung entwickelt man 30 cm absteigend, wozu etwa 3,5 Std benötigt werden. Nach Besprühen des an der Luft getrockneten Chromatogrammes mit Dragendorff-Reagens lassen sich noch 5 μg der einzelnen Alkaloide nachweisen. R_f-Werte: *Tropin 0,03; D-Hyoscyamin 0,19; L-Hyoscyamin 0,29; Scopolamin 0,52; Apoatropin 0,65.* Atropin wird also in seine beiden optisch aktiven Komponenten aufgetrennt. — II. *Opium-Alkaloide.* Man trägt je 10—100 μg der in Chloroform oder Methanol gelösten Alkaloide (Basen oder Salze) auf die 6 cm vom Rand entfernte Startlinie eines auf p_H 3,5 gepufferten Whatman Nr. 1-Papierstreifens (10 –20 · 48 cm) auf und entwickelt absteigend quer zur Faserrichtung unter Lichtschutz mit der bei I) angeführten mobilen Phase. Die Klimatisierzeit beträgt 14 Std (über Nacht), die Laufzeit für 30 cm etwa 3,5 Std. Dann bestimmt man durch Bestrahlung des luftgetrockneten Chromatogrammes mit UV-Licht den Papaverinflecken und besprüht mit Dragendorff-Reagens zur Erkennung der übrigen Alkaloide. R_f-Werte: *Morphin 0,03; Codein 0,09; Cryptopin 0,15; Thebain 0,39; Narcein 0,47; Papaverin 0,76; Narcotin 0,86.* Reinigung der mobilen Phase: Käufliches Isobutanol kocht man 2 Std mit Zinkstaub und Alkali und destilliert zweimal. Toluol schüttelt man 4 Std mit 7%iger Schwefelsäure, anschließend mit Natronlauge und destilliert.

Über die Papierchromatographierung der Alkaloide Atropin, Cocain, Codein, Morphin (I), Dionin, Dilaudid (II), Heroin, Strychnin, Meperidin (III) und Papa-

[1] Pharmazie **11**, 591—594 (1956). Inst. Arzneim.-Kontr., Bratislava (ČSR.)
[2] Siehe auch V. Parrák, Pharmazie **11**, 205 (1956); vgl. diese Z. **154**, 226 (1957).
[3] Pharmac. Acta Helvetiae **31**, 417 —420 (1956). Eidgen. T.H., Zürich.

verin (IV) macht G. Nadeau[1] folgende Angaben: Man führt die Entwicklung der in Mengen von etwa 100 μg in 2,5%iger Lösung aufgetragenen Alkaloide auf Whatman-Papier (WP) Nr. 1 oder Nr. 4 nach bekannter Technik durch. Als mobile Phase eignet sich die obere Phase einer innerhalb von 3 Tagen häufig durchgeschüttelten Mischung von n-Butanol oder Isobutanol, Eisessig und Wasser (10 : 1 : 5 v/v), wobei die Laufzeit für WP Nr. 1 16 Std, die für WP Nr. 4 6—7 Std beträgt. Auch zweidimensionale Entwicklung kann durchgeführt werden. Die Sichtbarmachung der Alkaloidflecke erfolgt am besten durch Besprühen der lufttrockenen Chromatogramme mit der mit Wasser auf 500 ml ergänzten Mischung einer Lösung von 1 g Platinchlorid in 10 ml Wasser und 250 ml 4%iger Kaliumjodidlösung. Hierbei erscheint I intensiv blau, II violett, wodurch die Unterscheidung beider Basen, die den gleichen, geringen R_f-Wert haben, möglich ist. III (blauviolett) und IV (lila) besitzen die größte Steighöhe. Jedoch ist auch Dragendorff-Reagens (siehe unten) brauchbar. Tränkt man die Papiere mit Pufferlösungen[2, 3], so dauert zwar die Entwicklung länger (21—24 Std), die Flecke erscheinen aber viel ausgeprägter. Es ist zweckmäßig, das vermutete Alkaloid als Bezugschromatogramm mit zu entwickeln (Skizzen im Original). — Dragendorff-Reagens: Man versetzt 2,5 g Wismutsubnitrat mit 10 ml 40%iger Kaliumjodidlösung, 5 ml Eisessig und 20 ml Wasser, filtriert von der Fällung ab und verdünnt für die Besprühung 1 Teil des Filtrates mit 2 Teilen Eisessig und 3 Teilen Wasser.

Zur quantitativen Bestimmung von Atropin (At) in Substanz und in Galenicis durch Fällung mit Kalignost (Natriumtetraphenyloborat) muß nach J. A. C. van Pinxteren, M. E. Verloop und D. Westerink[4] mit Mengen von 10—25 mg At-sulfat in höchstens 25 ml Lösung gearbeitet werden, um brauchbare Werte zu erhalten. Man macht die At-sulfatlösung mit Essigsäure lackmussauer, erwärmt sie auf 70° C und fügt tropfenweise 2 ml 0,1 m Kalignostlösung zu. Nach Stehen über Nacht saugt man den Niederschlag durch einen Sintertiegel G 4 ab, wäscht ihn mit essigsäurehaltigem Wasser aus und trocknet bei 100° C bis zur Gewichtskonstanz. Der Umrechnungsfaktor für At-sulfat beträgt 0,584. — Von *Belladonna-Tinktur* (z.B. Maceratum Belladonnae C.M.N. mit 0,02% Alkaloidgehalt) alkalisiert man 50—100 ml mit 10%igem Ammoniak, schüttelt mit 100, 50 und 50 ml Äther aus, trocknet die Ätherauszüge mit Natriumsulfat und dampft sie zur Trockne ein. Den Rückstand versetzt man noch 2 mal mit je 10 ml Äther und dampft diesen wieder ab, dann nimmt man ihn in 2 ml Äthanol auf, verdünnt mit essigsäurehaltigem Wassser und verfährt wie oben. Der Umrechnungsfaktor für At-Base ist 0,474. Auch die titrimetrische Bestimmung nach H. Flaschka u. Mitarb[5]. kann mit gutem Erfolg angewendet werden. Verff. beschreiben außerdem eine polarimetrische Methode (optische Drehung) zur Ermittelung des Hyoscyamin-Anteiles in dem aus der Wurzeldroge gewonnenen Alkaloidgemisch.

Die gleichzeitige spektrophotometrische Bestimmung von Cocain(I), Procain(II) und Tetracain(III) führen M. J. Pro, R. A. Nelson, W. P. Butler und A. P. Mathers[6] nach folgendem Verfahren durch. Standardmessungen: Man löst

[1] Clin. Chemistry **2**, 347—352 (1956). Hôp. Saint-Michel-Archange, Mastai, Quebec (Canada).

[2] Mannering, G. J., A. C. Dixon, N. V. Carrol und O. B. Cope: J. Lab. clin. Med. **44**, 292 (1954); vgl. diese Z. **148**, 155 (1955/56).

[3] Levine, J., und H. Fischbach: J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **44**, 543 (1955); vgl. diese Z. **152**, 315 (1956).

[4] Pharmac. Weekbl. **91**, 873–883 (1956) [Holländisch]. Rijksuniv. Utrecht.

[5] Diese Z. **138**, 241 (1953).

[6] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 957—964 (1956). Alcohol and Tobacco Tax Division Lab., Washington 25, D.C. (USA).

je 100 mg I, II bzw. III in 200 ml 0,03 n Natronlauge, pipettiert je 5 ml dieser Lösungen in einen 100 ml-Meßkolben, setzt je 10 ml 0,03 n Natronlauge zu, erhitzt 15 min im siedenden Wasserbad, kühlt und füllt mit Wasser zur Marke auf. Dann bestimmt man die UV-Absorption der hydrolysierten Lösungen bei 226 mμ (Abs.-max. von I), 264 mμ (Abs.-max. von II) und bei 280 mμ (Abs.-max. von III) unter Berücksichtigung des Blindwertes für 0,03 n Natronlauge. Die Analysensubstanz behandelt man ebenso und ermittelt dann die Absorptionswerte für die drei Wellenlängen. Das Original enthält die Formeln zur Berechnung des Anteiles der drei Komponenten.

Eine gravimetrische Wertbestimmung von Papaverin(I) und Strychnin(II) mit Kalignost (Natriumtetraphenyloborat) ist von O. Aklin und J. Dürst[1] ausgearbeitet worden. I. Man verdünnt 10,0 ml einer 0,01 m Papaverinhydrochloridlösung (entspr. 37,5 mg) mit 40 ml dest. Wasser, stellt mit Natriumacetatlösung auf p_H 5 (Oxyphenpapier ± 0,2) ein, erwärmt auf 70° C und gibt langsam und tropfenweise 1,5 ml Kalignost-Reagens (siehe unten) unter dauerndem Rühren zu. Nach Abkühlen der Reaktionslösung mit Eiswasser auf 10° C saugt man diese durch einen Porzellanfiltertiegel A 2 und wäscht den Filterrückstand in 4—5 Anteilen mit 20 ml eisgekühlter 0,2%iger Essigsäure aus. Das Gewicht der bei 80° C bis zur Konstanz getrockneten Fällung mal 0,5696 ergibt die Menge des in der Einwaage vorhandenen Papaverinhydrochlorides. Der Fehler ist mit — 0,6 bis — 1,1% geringer als der der Pharmakopöe-Bestimmung. — II. Man verdünnt 10,0 ml einer 0,01 m Strychninnitratlösung (= 39,7 mg) mit 40 ml Wasser, stellt mit Natriumacetat auf p_H 5,5 ein und verfährt weiter wie bei I. Die Differenz beträgt — 0,5 bis —1,3% der Theorie. Wesentlich ist es, die Tetraphenyloborate genügend auszuwaschen und die Trocknung der Niederschläge bei höchstens 80° C vorzunehmen, um Zersetzung zu vermeiden. - *Kalignost-Reagens.* Man setzt einer 0,1 m wäßrigen Lösung (3,418 g Kalignost in 100 ml Wasser) tropfenweise 0,2 m Aluminiumchloridlösung bis zur schwach sauren Reaktion zu und filtriert die nach kurzer Zeit zusammengeballte Trübung ab.

K. Söllner

Narcotin und Hydrastin lassen sich nach J. Holubek und J. Volke[2] indirekt polarographisch bestimmen, wenn sie mit Salpetersäure in Kotarnin bzw. Hydrastinin und in Opiansäure umgewandelt werden, die polarographisch reduzierbar sind. Narcotin wird hierzu in 0,91 m, Hydrastin in 1,64 m Salpetersäure 25 min auf dem Wasserbad erwärmt. Die abgekühlte Lösung (10 ml) wird mit 4 ml 20%iger Kalilauge und 6 Tropfen 5,5%iger Gelatinelösung versetzt und polarographiert. Die Opiansäurestufe ist in alkalischer Lösung vollkommen unterdrückt, die Kotarnin- bzw. Hydrastinin-Stufenhöhe der Konzentration an Narkotin bzw. Hydrastin bei nicht zu hohen Konzentrationen linear proportional. Die Stufenhöhen sind auch nach 5 Std unverändert. Die Analysen sind auf ± 1,5% reproduzierbar.

K. Cruse

Zur komplexometrischen Halbmikrobestimmung von Narcotin, Papaverin, Codein, Strychnin und Brucin empfiehlt B. Buděšínský[3] Fällung mit 0,028 m Wismutkomplexonat- und 0,112 m Kaliumjodidlösung. Dabei entsteht in saurem Milieu ein Jod-Wismut-Komplex und die Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTE) wird freigemacht. Der Niederschlag wird durch Zentrifugieren getrennt und in der oberen Lösung wird die freie ÄDTE mit 0,01 m Zinksulfatlösung (Eriochromschwarz T

[1] Pharmac. Acta Helvetia **31**, 457—476 (1956). Eidgen. Techn. Hochsch. Zürich.

[2] Pharmazie **11**, 577—580 (1956). Forsch.-Inst. f. Heilpflanzen u. Polarogr. Inst. Akad. d. Wiss., Prag (Tschechoslowakei).

[3] Ceskoslov. Farmac. **5**, 579—581 (1956) [Tschechisch]. (Mit dtsch. und engl. Zusammenfassung.) Forsch.-Inst. f. Pharmaz. u. Biochem. Prag.

als Indicator) volumetrisch bestimmt. Die angegebenen Alkaloide können auch in Gemischen bestimmt werden, wenn sie keine tertiären Amine, Salze der quaternären Ammoniumbasen und analogen Sulfonium-, Phosphonium- und Arsoniumbasen enthalten. — *Ausführung.* Eine Einwaage, die etwa 20—40 mg der Base entspricht, wird im Zentrifugierkolben in 0,5 n Salzsäure gelöst, auf 5 ml aufgefüllt und mit 5 ml der Reagenslösung (s. u.) versetzt. Nach gutem Durchmischen und Absetzen wird zentrifugiert. 7 ml der klaren Lösung versetzt man mit 30 ml Boraxpufferlösung (p_H 9,1), gibt Indicator zu und titriert mit 0,01 m Zinksulfatlösung. Es ist nötig, einen Blindversuch durchzuführen. 1 ml 0,01 m $ZnSO_4$-Lösung $\simeq$ 6,748 mg Narcotinhydrochlorid, 5,638 mg Papaverinhydrochlorid, 5,960 mg Codeinphosphat, 5,961 mg Strychninnitrat oder 6,862 mg Brucinnitrat (wasserfreie Salze). — *Reagenslösung.* Man löst 10 g krist. Natriumsulfit, 19 g Kaliumjodid, 10,6 g ÄDTE-Dinatriumsalz in etwa 800 ml Wasser, gibt nach vollständiger Auflösung der Salze 9 g Wismutchlorid zu, filtriert und füllt auf 1 Liter auf. Das Reagens ist gut verschlossen mehrere Wochen haltbar. Eine etwa auftretende Gelbfärbung beseitigt man durch Zugabe einer kleinen Menge Natriumsulfit. Z. Stejskal

Über Hydrastin(I) und Berberin(II), deren chromatographische Reinigung und UV-spektrophotometrische Bestimmung in Hydrastin-Fluidextrakten berichten M. S. El Ridi, K. Khalifa und A. Manoon[1]. Während I in äthanolischer Lösung ein UV-Absorptionsmaximum bei 297 mμ mit dem Extinktionskoeffizient E (1%, 1 cm Schichtdicke) = 200 zeigt, besitzt II-hydrochlorid unter den gleichen Lösungsverhältnissen je ein Absorptionsmaximum bei 270 mμ und 350 mμ und E = 600 (Diagramm im Original). — *Arbeitsweise.* Zur Ermittlung der Alkaloide in Fluidextrakten bringt man in ein an einem Ende verjüngtes Glasrohr von 35 cm Länge und 1,5 cm ⌀ 20 g aktiviertes Aluminiumoxyd und packt dieses so fest, daß die Länge der Säule 16 cm beträgt. Dann bringt man 1 ml des Analysenmaterials auf die Kolonne, saugt schwach und eluiert nach bekanntem Verfahren mit 86%igem Äthanol, von dem im allgemeinen etwa 60 ml zur Erschöpfung des Adsorbenses ausreichen. Man füllt das Eluat mit dem gleichen Lösemittel auf 100 ml auf und bestimmt die Extinktion der Verdünnung bei 350 mμ. Aus dem Extinktionswert kann der Berberingehalt unmittelbar berechnet werden, da Hydrastin bei 350 mμ praktisch nicht absorbiert. Von einem aliquoten Teil der gleichen Lösung (25—50 ml) dampft man auf dem Wasserbad den Alkohol ab, nimmt den wäßrigen Rückstand in 30 ml Wasser auf und überführt ihn quantitativ in einen Schütteltrichter. Nach Zusatz von 5 ml verd. Ammoniak schüttelt man 4 mal mit je 30 ml Äther aus, wäscht die vereinigten Ätherauszüge (die das gesamte Hydrastin enthalten) mit Wasser bis zum Verschwinden der Ammoniakreste, trocknet sie dann mit wasserfreiem Natriumsulfat und dampft den Äther ab. Von dem in 25 ml 86%igem Äthanol aufgenommenen Rückstand bestimmt man nach 10facher Verdünnung die Extinktion bei 297 mμ und berechnet daraus den Hydrastingehalt. Die Analysenfehler sind bei der beschriebenen Methode geringer als bei der gravimetrischen Bestimmung der Alkaloide nach der britischen Pharmakopöe 1949. K. Söllner

Zur spektralphotometrischen Bestimmung von Narcein bis zu Konzentrationen von 4 mg/25 ml ist nach einer Mitteilung von A. H. Witte[2] die erstmals von A. Vogel[3] beschriebene Reaktion des Narceins mit Chlorwasser und Ammoniak geeignet, die eine intensive Rotfärbung herbeiführt. Diese Färbung ist nicht sehr stabil, wird aber

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **8**, 602–605 (1956). Univ. Kairo (Ägypten).

[2] Pharmac. Weekbl. **91**, 588—593 (1956) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Gerechtelijk Labor. van het Ministerie van Justitie, 's-Gravenhage (Niederlande).

[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **7**, 906 (1874); vgl. diese Z. **13**, 323 (1874).

sehr viel beständiger, wenn man nach der Oxydation mit Chlorwasser und Entfernung des überschüssigen Chlors mit Natriumsulfit nicht ammoniakalisch macht, sondern mit einer gesättigten Lösung von Natriumacetat auf ungefähr p_H 6,5 einstellt. Im Spektrum solcher Farblösungen tritt bei 510 mμ ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum auf, dessen Höhe im Verlauf 1 Std auf einen praktisch konstanten Wert absinkt und bei Messung gegen eine Blindprobe das Beersche Gesetz bis zu Konzentrationen von etwa 4 mg Narcein/25 ml befolgt. Das zur Oxydation benutzte Chlorwasser muß aus Salzsäure und Mangandioxyd oder Kaliumpermanganat, nicht Kaliumchlorat, hergestellt werden, da im letzten Fall Abweichungen vom Beerschen Gesetz auftreten, wahrscheinlich weil das Chlorwasser Chloroxyde enthält. Narcotin gibt eine gleichartige Farbreaktion und muß abgetrennt werden. Hingegen bleibt die Färbung bei Morphin, Codein, Thebain und Papaverin aus. Diese Stoffe stören aber, weil sie Chlor binden und gelbe Färbungen ergeben. Papaverin fällt beim Zusatz von Natriumacetat aus. — *Arbeitsvorschrift.* Zu 10 ml einer Narceinlösung in 0,5n Salzsäure mit einem Gehalt von 2,5—25 mg Narcein gibt man in einem 25 ml-Meßkolben 5 ml Chlorwasser. Nach 5 min entfernt man das überschüssige Chlor durch Zusatz von 5 ml einer frisch bereiteten 10%igen Natriumsulfitlösung und verdünnt mit Wasser bis zur Marke. Von dieser Lösung pipettiert man je 5 ml in zwei 25 ml-Meßkolben. Den einen füllt man 5 min nach dem Zusatz der Sulfitlösung mit gesättigter Natriumacetatlösung, den anderen (Blindprobe) mit Wasser auf. Nach 1 Std mißt man die Extinktion der roten, mit Natriumacetatlösung aufgefüllten Lösung bei 510 mμ gegen die Blindlösung und entnimmt den Narceingehalt aus einer entsprechenden Eichkurve. H. Specker

Polarographische Morphinbestimmung in Mohnkapseln. J. Holubek[1] wendet sich gegen die Angabe von S. Pfeifer und W. Keller[2], daß man bei der Extraktion der Mohnkapseldroge mit 1 n Salzsäure nach dem Verfahren von J. Holubek[3] zu hohe und außerdem schlecht reproduzierbare Werte erhalte. Verf. fand im Gegenteil bei 600 Parallelbestimmungen nach dem Salzsäureextraktionsverfahren keine wesentlichen Abweichungen. Die Werte stimmten auch mit den unter Verwendung von Aluminiumoxyd „sauer" nach Pfeifer und Keller[2] erzielten Resultaten praktisch überein. Die beiden Methoden sind also in dieser Hinsicht gleichwertig. Die Aluminiumoxydmethode ist allerdings rascher durchführbar und kommt mit einer kleineren Einwaage aus. A. Kurtenacker

Morphin, Äthylmorphin, Heroin, Codein und Dihydrocodein können nach T. Kariyone und T. Inoue[4] durch *Pufferchromatographie* (*I*) oder mittels *Papierionophorese* (II) getrennt werden. Für Verfahren I benützt man die Technik von E. F. McFarren[5], nach der die Papierstreifen mit folgenden Pufferlösungen getränkt werden: p_H 1,0 :-0,2 m KCl 50 ml + 0,2 m HCl 97,0 ml. p_H 2,0 : 0,067 m KCl 5 ml + 0,067 m HCl 10,66 ml. p_H 4,0 : 0,067 m Na_2HPO_4 15,42 ml + 0,067 m Citronensäure 12,92 ml. p_H 6,2 : 0,067 m KH_2PO_4 8 ml + 0,067 m Na_2HPO_4 2 ml. p_H 8,4 : 0,067 m HBO_3 + KCl 50 ml + 0,067 m NaOH 8,55 ml. p_H 9,0 : 0,067 m HBO_3 + KCl 50 ml + 0,067 m NaOH 21,30 ml. p_H 10,0 : 0,067 m HBO_3 + KCl 50 ml + 0,067 m NaOH 43,90 ml. p_H 11,2 : 0,067 m Na_2HPO_4 50 ml + 0,067 m NaOH 16,50 ml. p_H 12,0 : 0,067 m Na_2HPO_4 50 ml + 0,067 m NaOH 50 ml. Für

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **95**, 435—436 (1956). Inst. f. Heilpflanzenforsch. Prag (ČSR).

[2] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **95**, 189 (1956); vgl. diese Z. **154**, 455 (1957).

[3] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **94**, 347 (1955); vgl. diese Z. **152**, 316 (1956).

[4] J. pharmac. Soc. Japan **76**, 625—628 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Medical Fac., Univ. Kyoto (Japan).

[5] Analyt. Chemistry **23**, 168 (1951); vgl. diese Z. **136**, 363 (1952).

Äthylmorphin und Heroin ergeben sich beträchtliche Differenzen in den R_f-Werten, besonders bei p_H 12,0 (R_f = 0,50 bzw. 0,31); für Codein und Hydrocodein bestehen die besten Trennungsmöglichkeiten bei p_H 9,0 (R_f = 0,40 bzw. 0,55) und bei p_H 11,2 (R_f = 0,55 bzw. 0,30). Für die Sichtbarmachung der Alkaloidflecke erweist sich Platinchlorid-Kaliumjodidreagens als am empfindlichsten. — II führt man am günstigsten bei p_H-Werten zwischen 9 und 11 durch (bei 500 V und 0,5—2,0 Milliamp./cm; 2,5 Std), wobei die entsprechenden Pufferlösungen von SØRENSEN verwendet werden. Auch bei der Anwendung von 0,01—1%iger Ammoniaklösung (500 V und 0,4 bis 0,8 Milliamp./cm; 4,5 Std) werden gute Resultate erhalten (Tabellen mit R_f-Werten und Wanderungsstrecken der genannten Alkaloide im Original).

Die Abtrennung des Morphins von Pseudomorphin und höher oxydierten Morphin-Derivaten läßt sich nach J. L. LACH, D. M. PATEL und S. M. BLAUG[1] auf chromatographischem Wege durchführen. Man mischt 15 g Celite 535 mit 15 ml 1 m Phosphatpuffer von p_H 6,5, rührt mit 15 ml Butanol-Chloroform, 15 : 85 (B-C) an und bringt die Mischung in eine Chromatographierröhre, wobei man die Masse so fest eindrückt, daß in der Minute etwa 2—3 ml Eluat durchlaufen. Nun vermengt man 4 g Celite 535 mit 5 ml Morphinlösung, führt das Gemisch mit 2mal 5 ml B-C auf die Spitze der Säule über und eluiert mit der gleichen Lösungsmittelmischung. Die ersten 20 ml des Eluates sind alkaloidfrei, während die folgenden 100 ml B-C das gesamte vorgelegte Morphin enthalten (Ausbeute 99,17—100,7%). Die Lösung zeigt das UV-Absorptionsspektrum des reinen Alkaloides. Gleichzeitig anwesendes Pseudomorphin und andere höher oxydierte Morphinderivate werden von der Celitesäule restlos zurückgehalten und lassen sich beim Durchlauf weiterer 150 ml B-C selbst nicht in Spuren im Eluat nachweisen. K. SÖLLNER

Colorimetrische Codeinbestimmung. Die Methoxyl- und die N-Methylgruppen von Codein lassen sich in salzsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat zu Formaldehyd oxydieren, der in bekannter Weise mit Chromotropsäure in starker Schwefelsäure eine rotviolette Färbung gibt, die bei 580 mμ photometriert werden kann. Diese Reaktion benutzen S. AKIYA, Y. NAKAZAWA und S. ISHIKURA[2] zur quantitativen Bestimmung von Codein in Konzentrationen von 0 bis etwa 200 μg/ml. Wegen der Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Oxydation müssen die vorher festgelegten Standardbedingungen genau eingehalten werden. Morphin und Norcodein liefern gleiche, aber etwas schwächere Färbungen; Diacetylnormorphin reagiert nur sehr schwach. Die Eichkurve für Codein folgt bis zu Konzentrationen von etwa 200 μg/ml dem Beerschen Gesetz. H. SPECKER

Den Einfluß der Imprägnierung auf die papierchromatographische Verteilung von wasserunlöslichen Mutterkornalkaloiden haben P. HORÁK und S. KUDRNÁČ[3] studiert. Die Imprägnierung wird mit Formamid, Wasser und Harnstoff und verschiedenen Gemischen von diesen Stoffen durchgeführt, wobei sich für das Whatman-Papier Nr. 4 (Länge 50 cm) folgendes Imprägniergemisch am besten bewährt hat: 35 T. Formamid, 10 T. Harnstoff und 5 T. Wasser. Durch Ammoniak wird der p_H-Wert auf 8,5 gebracht und das Gemisch in 50 T. Methylalkohol gelöst. Nach dem Verdunsten des Methanols wird das Durchlaufchromatogramm mit Benzin-

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **45**, 611—613 (1956). State Univ. Iowa City, Iowa (USA).

[2] J. pharmac. Soc. Japan **76**, 608—610 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Medical Faculty, Univ. Tokyo (Japan).

[3] Československ. Farmac. **5**, 595—596 (1956) [Tschechisch]. (Mit dtsch. und engl. Zusammenfassung.) Inst. f. Heilpflanzenforschung, Prag (ČSR).

Benzol (6 : 4) etwa 6 Std entwickelt, wodurch alle bekannten wasserunlöslichen Alkaloide getrennt werden. Eine Abbildung zeigt die *Trennung von Ergotamin, Ergosin, Ergotaminin, Ergosinin, Ergocristin, Ergocornin und Ergokryptin.* Z. Stejskal

Die Bestimmnng des Alkaloidgehaltes und der Säurekomponente von Ergotoxinphosphat in wasserfreien bzw. differenzierenden Lösungsmitteln beschreibt I. Gyenes[1]. Der Basengehalt von Ergotoxinphosphat kann wie im Ergotamintartrat, -maleat und -hydrogenphthalat[2] in Eisessig mit 0,05 n Überchlorsäure in Gegenwart von Kristallviolett bestimmt werden. Zur Bestimmung der Säurekomponente neutralisiert man das als Lösungsmittel dienende, differenzierende Gemisch von Aceton-Pyridin (4:1) in Anwesenheit von Azoviolett mit 0,1 n Kaliummethylatmaßlösung auf Orangerot, löst dann die Substanz und titriert unter stetem Rühren mit der Maßlösung abermals auf Orangerot. Es fällt dabei Kaliumdihydrogenphosphat aus. Die Genauigkeit beträgt ± 0,5%. J. Plank

Eine Analyse binärer Gemische durch Phasenverteilung, sowie deren Anwendung auf die Bestimmung von Strychnin in Gegenwart von Chinin beschreiben C. Morton und E. H. Tinley[3]. Das Verfahren beruht auf der Tatsache, daß bei Verteilung zweier Substanzen zwischen zwei miteinander nicht mischbaren Lösungsmitteln — bekannte Einwaage sowie konstante Volumina und Temperatur vorausgesetzt — das Gewicht der Summe beider Substanzen in einer Phase eine lineare Funktion der ursprünglichen Zusammensetzung ist. Praktisch nimmt man wegen Abweichungen der Flüssigkeiten vom idealen Verhalten eine Eichkurve auf, die das Gewicht der Summe beider Substanzen in einer Phase in Abhängigkeit von der prozentualen Zusammensetzung des ursprünglich vorliegenden Gemisches darstellt. Die Genauigkeit ist um so größer, je mehr die Verteilungskoeffizienten der zu trennenden Substanzen differieren. Die Analyse läßt sich im allgemeinen durch einen einzigen Verteilungsschritt mit hinreichender Genauigkeit bewerkstelligen. Die Verff. entwickeln zunächst die theoretischen Grundlagen des Verfahrens und beschreiben anschließend die *Bestimmung von Strychnin in Gegenwart von Chinin.* Etwa 1 g des Alkaloidgemisches werden in 20,0 ml 1 n Salzsäure gelöst und mit 50,0 ml Chloroform bei 25° C im Thermostat 1 Std mechanisch geschüttelt. Man filtriert die Chloroformschicht nach dem Absetzen durch ein trockenes Papierfilter und dampft 40,0 ml des Filtrats bis zur Trockne ein. Den Rückstand trocknet man bis zur Gewichtskonstanz bei 105° C und wägt. Prozent Strychnin = 215 W — 1,0, (W = g Auswaage Extraktionsrückstand/g Mischung). Es ist jedoch empfehlenswert, diese Gleichung durch einige Eichpunkte zu überprüfen, da verschiedene Alkoholgehalte von Chloroform unter Umständen Korrekturen bedingen. In jedem Fall verwendet man mit Vergleichsmischungen überprüftes Chloroform. Der experimentell gefundene relative Fehler liegt unter 2%. K. Gassner

Die Bestimmung und den Nachweis von Reserpin hat J. Reichelt[4] studiert. *Zur quantitativen Bestimmung* schlägt er eine Modifikation des colorimetrischen Verfahrens von A. O. Gettler und I. Sunshine[5] vor, das auf der Bildung einer Additionsverbindung mit Methylorange im Molekularverhältnis 1 : 1 beruht. — *Ausführung.* Etwa 10 Tabletten werden fein zerrieben und davon eine Menge,

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 239—241 (1956) [Ungarisch]. (Mit dtscher Zus. fass.) Chem. Fabr. G. Richter, Budapest.

[2] Gyenes, I., und K. Szász: Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 356 (1955); vgl. diese Z. **153**, 448 (1956).

[3] J. Pharmacy Pharmacol. **8**, 967—974 (1956). Chelsea Polytechnic, London.

[4] Československ. Farmac. **5**, 516—519 (1956) [Tschechisch]. (Mit engl. u. dtsch. Zus.fass.) Pharmaz. Kontrollinst., Prag.

[5] Analyt. Chemistry **23**, 779 (1951); vgl. diese Z. **137**, 76 (1952/53).

die dem Gehalte von etwa 0,5 mg Reserpin entspricht, genau abgewogen. In einem Scheidetrichter wird diese Einwaage mit 10 ml Wasser 5 min geschüttelt, dann nach Zusatz von 10 ml 25%iger $Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$-Lösung mit 25 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformschicht wird durch entfettete Watte filtriert, die Extraktion noch 3mal wiederholt; die vereinigten Filtrate werden mit Chloroform auf 100 ml aufgefüllt und durchgemischt. Von dieser Lösung werden 25 ml in einem Scheidetrichter mit 5 ml Reagens I (0,1 g Methylorange in 100 ml 4%iger Borsäurelösung unter Erwärmung frisch gelöst) versetzt, 3 min geschüttelt und dann die untere Schicht in einem Erlenmeyerkolben mit 0,2 g wasserfreiem Natriumsulfat entwässert. 5 ml dieser klaren Lösung werden mit 1 ml Reagens II (1 ml konz. Schwefelsäure in 50 ml Äthanol) versetzt und die Färbung im Pulfrich-Photometer in 1 cm-Küvette unter Anwendung vom Lichtfilter S 53 gemessen. Im Bereiche von 62,5—250 μg verläuft die Eichkurve linear. — Die *Identifizierung* erfolgt papierchromatographisch mit dem System Formamid-Benzol auf dem Papier Whatman Nr. 1, das mit Formamid imprägniert ist[1]. Man beobachtet unter der Quarzlampe nach dem Trocknen bei 120°C. Auf dem noch nassen Papier zeigt ein unbekanntes Zersetzungsprodukt Fluorescenz, die aber nach dem Trocknen verschwindet. — *Ausführung.* Man verreibt 10 Tabletten (zu 0,1 mg) oder 4 Tabletten (zu 0,25 mg) sehr fein, bringt den Staub auf ein Glasfilter (Allihn-Rohr) G 3 oder G 4, mischt dort 1 min mit 10 ml Petroläther und saugt diesen ab. Die Extraktion wird mit 2×5 ml Petroläther wiederholt. Der Rückstand wird von Petroläther befreit und mit 2 ml Chloroform gründlich durchgemischt. Von der abgesaugten $CHCl_3$-Lösung bringt man 200 μl auf das Chromatographierpapier, imprägniert mit Formamid-Alkohol[1] und entwickelt mit Benzol gleichzeitig mit einem Streifen Papier, auf das man 20 μl 0,5%ige Reserpinstandardlösung aufgetragen hat. Z. Stejskal

Wie C. R. Szalkowski und W. J. Mader[2] fanden, läßt sich *die Bestimmung von Reserpin* so durchführen, daß man die zu untersuchende Probe mit verd. Schwefelsäure und salpetriger Säure umsetzt und die entstehende grünlichgelbe, fluorescierende Lösung bei 390 mμ colorimetriert. Mehrere andere untersuchte Alkaloide, ferner Acetylsalicylsäure, Phenobarbital, Amphetamin usw. geben die Reaktion nicht. Bei Tabletten muß Reserpin vor der Bestimmung aus schwach saurer Lösung ausgeschüttelt werden, da Hydralazin, Mannitolhexanitrat, Acetophenetidin und Theophyllin, die gegebenenfalls als Tablettierungszusätze verwendet werden, stören. — *Arbeitsweise.* Zur Herstellung der Eichkurve werden 5,0 ml methanolische Lösung von 50, 100 und 150 μg Reserpin mit 3 ml 0,5n Schwefelsäure und 2,0 ml 0,3%iger Natriumnitritlösung versetzt und 1 Std stehengelassen. Sodann bestimmt man die Absorption bei 390 mμ gegen eine Blindlösung aus 5,0 ml Methanol, 3,0 ml 0,5n Schwefelsäure und 2,0 ml Wasser. In analoger Weise wird auch die zu bestimmende Probe in methanolischer Lösung umgesetzt und colorimetriert. Bei Tabletten wird die gepulverte Probe, die 0,5—1,0 mg Reserpin enthalten soll, in einem Zentrifugierröhrchen (mit Stopfen) mit 10 ml 2%iger Citronensäurelösung versetzt und 3 min geschüttelt. Dann extrahiert man 3mal mit je 10 ml Chloroform, zentrifugiert und hebert den Chloroformextrakt ab. Nach Eindampfen der vereinigten Extrakte wird der verbleibende Rückstand in 50 ml Methanol aufgenommen und 10 ml davon werden wie oben mit Nitrit-Schwefelsäure behandelt und colorimetriert. G. Kainz

[1] Siehe Reichelt, J.: Pharmazie **9**, 968 (1954); **10**, 234 (1955); Československ. Farmac. **4**, 297 (1955); vgl. diese Z. **150**, 74, 77 (1956); **151**, 207 (1951).

[2] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **45**, 613—617 (1956). Chemical Control Div., Merck and Comp., Inc., Rahway, N. J. (USA).